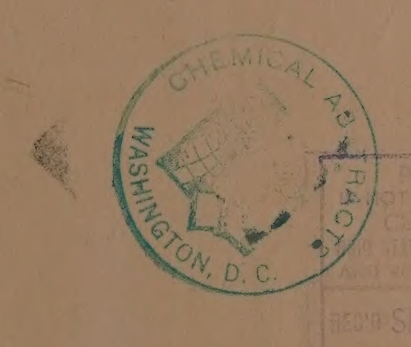
Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R.,

ИЗВЕСТИЯ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

Otdel. Khim. Nauk

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК



POSTMASTER:
Chemical Abstracts
REC'D SEP 23 1958
ABSTRACTOR:
CHEMICAL ABSTRACTS

No. 7

ИЮЛЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА · 1958

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

М. М. ДУБИНИН (главный редактор), *А. Ф. КАПУСТИНСКИЙ* (зам. главного редактора), *В. Н. КОНДРАТЬЕВ*, *А. Н. НЕСМЕЯНОВ*, *К. Т. ПОРОШИН*, (ответственный секретарь), *И. И. ЧЕРНЯЕВ*

Адрес редакции: Москва, Ленинский проспект, 14.
Отделение химических наук

Технический редактор *Т. А. Михайлова*

Т-06386 Подписано к печати 14/VII 1958 г. Формат бумаги $70\times108^1/_{16}$. Бум. л. $3^5/_8$
Печ. л. 9,93 Уч.-изд. л. 11,6 Тираж 3225 экз. Заказ 547

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 7

CHEMICAL ABSTRACTS WASHINGTON, D. C.

В. С. МОЛЧАНОВ и Н. Е. ПРИХИДЬКО

КОРРОЗИЯ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ЩЕЛОЧНЫМИ РАСТВОРАМИ

СООБЩЕНИЕ 3. ИНГИБИТОРЫ ЩЕЛОЧНОЙ КОРРОЗИИ СТЕКОЛ

Известно, что разрушение силикатных стекол нейтральными и особенно кислыми растворами сопровождается с первых же моментов своеобразной самозащитой — образованием поверхностного слоя (или «пленки»), состоящего из продуктов разложения стекла, преимущественно из оводненного кремнезема [1, 2]. Соответственно характеру своей пористости возникший поверхностный слой, в той или иной мере, затрудняет дальнейшее взаимодействие раствора и стекла. Напротив, щелочные растворы, переводящие в растворимую форму кремнекислородные структурные единицы силикатных материалов, не позволяют образоваться защитным слоям, и в этом случае разрушение стекла сводится к его растворению, как целого. В соответствии с этим во всех опытах, когда поверхность испытуемого стекла и время воздействия щелочи были не очень значительны, а объем раствора брали достаточно большим, было найдено, что скорость разрушения стекол постоянна, а величина разрушения прямо пропорциональна времени. Однако при отступлении от указанных условий, что вызывает накопление в растворе больших количеств продуктов разрушения стекла, начинают проявляться явления торможения разрушения, напоминающие химическую анодную пассивность металлов [3].

Бергер [4] первый описал случай торможения взаимодействия стекла со щелочным раствором продуктами этой реакции. Более детально «отравление» процесса разрушения стекол в щелочных растворах изучил Геффкен [5], нашедший, что такие явления вызывают не только продукты разложения самого стекла, но в гораздо большей степени — добавки в щелочь некоторых других соединений. Среди них Геффкен выделил гидроокись алюминия и метасиликат калия, добавки которых в количестве всего 10^{-3} — 10^{-4} *г-экв* на литр щелочи уже заметно снижали скорость разрушения стекла, по сравнению с наблюдавшейся в чистой щелочи. Ничтожность величин добавок, уже сказывающихся на скорости разрушения, позволила назвать такие вещества ингибиторами коррозии стекла, по аналогии с ингибиторами коррозии металлов [6]. Последующими работами Вегста было установлено исключительно сильное ингибирующее действие бериллиевых соединений; добавки их к 0,25—2,5 N растворам едкого натра в количестве 0,5% от содержания щелочи уменьшали, согласно Вегсту [7], разрушение стекла в 100 раз. Кроме бериллия, Вегст предложил применение соединений цинка, алюминия, сурьмы, олова, висмута, бария, стронция, а также таннина, причем защитное действие шести последних ингибиторов количественно не охарактеризовано. Следует отметить, что несколько раньше моющую щелочную жидкость с добавками алюмината натрия предложил Купер [8]. Молчанов и Озерецковская (см. обзорную статью [2]) на примере очень нестойкого стекла ТК10 подтвердили наличие энергичного ингибирующего действия соединений

Таблица 1

Толщины (в микронах) слоев стекла, растворенных в присутствии ингибиторов (состав стекол дан в молекулярных процентах)

№ по пор.	Тип стекла	Характеристика или состав в мол. %	Без ингибитора	С ингибитором		
				BeO_2''	AlO_2'	ZnO_2''
1	—	Кварцевое, оптическое	0,8	0,1	0,1	0,3
2	Двухкомпонентные щелочно-силикатные	Na_2O 14,3	1,3	0,2	—	—
3		Na_2O 20,0	3,2	3,6	2,2	2,7
4		Na_2O 25,0	11	15,5	—	—
5		Na_2O 33,3	69	—	58	—
6		Li_2O 30	3,1	0,8	—	—
7		K_2O 20	336	530	650	—
8	Трехкомпонентные	Na_2O 12·K_2O 8	17,3	13,8	11,7	—
9	Свинец-содержащие	Оптическое ФЗ	2,2	0,7	0,4	—
10		Оптическое, метасиликат свинца·0,6 K_2O	25,3	3,1	2,8	1,4
11		Электровакуумное 3С4	2,5	0,4	0,5	—
12		Опытное, бисиликат свинца	3,4	0,4	—	—
13		Опытное Na_2O 10·PbO 25·SiO_2 65	3,2	0,6	0,6	0,4
14		Опытное Na_2O 13·PbO 32·SiO_2 55	7,2	0,4	1,5	—
15	Боросиликатные	Оптическое К8	2,6	0,6	0,4	0,3
16		Пирекс аппаратурный	7,3	0,6	1,0	0,4
17		Электровакуумное № 46	7,6	0,4	1,0	0,7
18		» 3С11	7,6	1,4	1,4	—
19		» № 17	14,9	2,4	1,9	—
20		» 3С8	17,3	6,2	1,3	—
21		» 3С9	27,0	7,6	4,8	—
22		Опытное Na_2O_7·B_2O_3 23·SiO_2 70	104,0	51,2	—	19,2
23	Барий-содержащие	Оптическое ТК-10	7,1	2,3	1,7	0,8
24		Опытное Na_2O 12·BaO 23·SiO_2 65	4,4	—	—	0,4
25		Опытное Na_2O 13·BaO 32·SiO_2 55	4,8	0,3	0,9	—
26	Кальций-содержащие	Аппаратурное ДГ23	1,6	0,5	0,4	0,3
27		» ДГ24	1,2	0,4	0,1	0,2
28		» ДГ29	1,3	0,2	0,3	0,2
29		Зеркальное	1,5	0,2	0,4	0,3
30		Электродное стекло Мак-Иннеса	2,4	—	0,5	—
31		Опытное Na_2O 10·CaO 25·SiO_2 65	1,4	0,2	0,2	—
32		Опытное Na_2O 13·CaO 32·SiO_2 55	1,6	0,22	0,7	—
33	Циркониевое	Аппаратурное Ц-32	0,9	—	0,3	—
34	Боросурьмяносиликатное	Оптическое 02	17,2	4,9	2,9	1,3
35	Бериллиевое	Опытное Na_2O 10·BeO 25·SiO_2 65	1,5	0,35	0,30	—

Таблица 1 (продолжение)

№ по пор.	Тип стекла	Характеристика или состав в мол. %	Без ингибитора	С ингибитором		
				BeO_2''	AlO_2'	ZnO_2''
36	Магниевые	Опытное Na_2O 10·MgO 25·SiO_2 65	1,2	0,3	0,4	0,2
37		Опытное Na_2O 13·MgO 32·SiO_2 55	1,8	0,4	0,1	—
38	Стронциевое	Опытное Na_2O 10·SrO 25·SiO_2 65	4,1	—	—	0,4
39	Цинк-содержащие	Опытное Na_2O 10·ZnO 25·SiO_2 65	2,6	0,3	0,5	0,3
40		Опытное Na_2O 13·ZnO 32·SiO_2 55	3,4	0,6	0,8	—
41	Кадмий-содержащие	Опытное Na_2O 10·CdO 25·SiO_2 65	1,1	0,4	0,6	—
42		Опытное Na_2O 13·CdO 32·SiO_2 55	1,5	—	0,5	—

бериллия, цинка, алюминия. Сазаки [9], Фурууки и Уно [10] также отметили ингибирующее действие соединений алюминия и цинка. Таким образом, принадлежность к ингибиторам соединений этих металлов, а также бериллия можно считать доказанной рядом работ. Мало достоверным представляется сообщение Хурля и Валлингтона [11] о высоком ингибиционном эффекте добавок фосфата или силиката натрия к раствору соды.

В ходе изучения коррозии силикатных стекол щелочными растворами [12, 13] нами были получены некоторые данные, представляющие интерес для познания явления ингибиции и для более успешного практического использования последнего.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

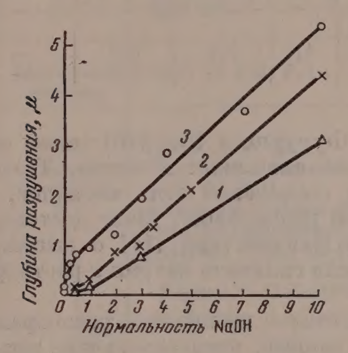
Действие различных ингибиторов оценивалось нами посредством сравнения толщин растворенных слоев стекла при наличии и при отсутствии защитных веществ в действующем растворе. Толщина растворенного слоя определялась интерферометрическим методом путем применения полированных образцов стекла, на участок поверхности которых давали действовать раствору щелочи, в то время как остальная поверхность защищалась резиновой накладкой. Подробности проведения опытов и самих измерений изложены в предыдущих статьях [12, 13]. Здесь ограничимся указанием только главных условий: все опыты проводили в серебряной аппаратуре; общая поверхность стекла, соприкасавшаяся с раствором, составляла 10 *см*^{2}, а рабочая — 0,5 *см*^{2}; действующим реактивом был 0,5 *N* раствор едкого натра, бравшийся в количестве 950 *мл* с температурой 90° и перемешивавшийся со скоростью 200 об/мин; продолжительность действия щелочи — 4 часа.

Первая серия опытов была проведена над 42 стеклами, самых различных типов: кварцевым, двойными щелочными, боросиликатными, свинцовыми, бариевыми и т. п. В качестве добавок к щелочному раствору применяли вещества, ингибирующее действие которых не вызывало сомнений — бериллий, алюминий, цинк. Ингибиторы вводили в виде гидроокисей из расчета получения 0,016 *N* раствора * по бериллатному,

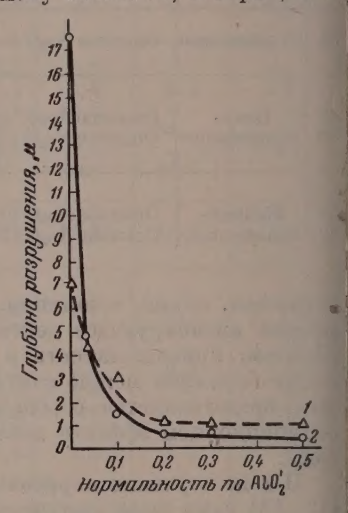
* Выбор 0,016 *N* концентрации вызван тем, что она примерно равна пределу растворимости гидроокиси бериллия в 0,5 *N* растворе едкого натра.

цинкатному или алюминатному иону. В табл. 1 приведены результаты опытов, из которых видно, что ингибиционные явления имели место при разрушении 38 стекол из 42 изученных; не наблюдались они на четырех стеклах одной и той же группы — на простых натриевых и калиевых стеклах, разрушавшихся в наших условиях на очень значительную глубину. Возможно, что при более низких температурах, когда снижена скорость растворения, ингибиция будет наблюдаться и на таких стеклах.

Тот факт, что можно затормозить разрушение кварцевого стекла, не содержащего в своем составе способных к обмену катионов, говорит, что действие ингибиторов сказывается не столько на процессе извлечения катионов, сколько на разрушении кремнекислородной части структуры стекла. Три изученных иона-ингибитора по своей силе практически одинаковы, хотя в зависимости от со-



Фиг. 1. Влияние анионов BeO_2'' на разрушение кварцевого стекла в растворах NaOH: *1* — с 0,016 *г-экв* BeO_2''; *2* — с 0,008 *г-экв* BeO_2''; *3* — без BeO_2''



Фиг. 2. Ингибиция разрушения стекол ТК10 (*1*) и 02 (*2*) в 0,5 *N* NaOH при возрастающих количествах AlO_2'

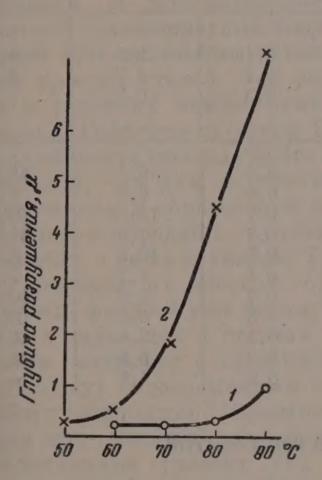
става защищаемого стекла наблюдается большая активность то у одного, то у другого иона. От присутствия ингибитора разрушение уменьшается максимум в 18 раз. По-видимому, стократное ослабление разрушения, о котором пишет Вегст в своих патентах, следует считать преувеличением. На примере трех стекол — кварцевого, ТК10 и 02 (№ 1, 23, 34, табл. 1) было выяснено влияние ряда условий на действие ингибиторов.

На фиг. 1 показана зависимость эффективности ингибиции от концентрации щелочи (при двух концентрациях ингибитора — 0,008 и 0,016 *г-экв* BeO_2'' в литре). Оказывается, что ингибиционное действие бериллатного иона сохраняется и в концентрированных растворах щелочи, хотя и несколько ослабевает. С ростом концентрации ингибитора его действие возрастает. Более полно зависимость действия ингибитора от концентрации характеризует фиг. 2 на примере разрушения стекол ТК10 и 02 в присутствии алюминатного иона. Влияние температуры на ингибиционный эффект характеризует фиг. 3. Действие ингибитора сохраняется во всей изученной области температур, причем оно относительно увеличивается с ростом последней. Бериллатный ион действует как ингибитор и в растворах карбонатов.

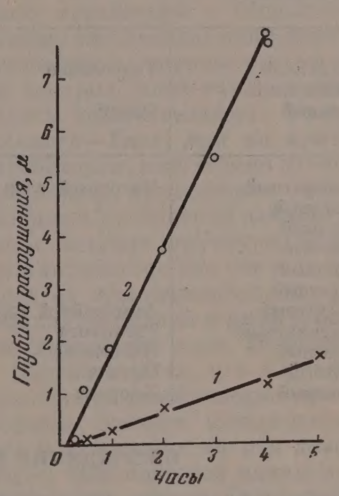
Фиг. 4, характеризующая кинетику разрушения стекла ТК10 в едком натре, позволяет заметить важную подробность действия ингибиторов — постоянство скорости разрушения стекла в их присутствии. Если бы имел место диффузионный механизм защиты, т. е. если бы ингибитор образо-

вывал на поверхности защитную пленку заметной толщины, скорость разрушения уменьшалась бы в ходе опыта и толщина растворенного слоя изменялась бы не по прямой, а по кривой линии. Такой случай наблюдали, например Куколев и Симхович [14] при разрушении в щелочи синтетического форстерита, зерна которого обволакивались не растворимой в щелочах гидроокисью магния, вследствие чего скорость разрушения непрерывно уменьшалась.

Является ли ингибирующее действие бериллатного, цинкатного и алюминатного ионов их специфической особенностью или оно свойственно



Фиг. 3. Влияние температуры на ингибиционный эффект стекла ТК10 в 0,5 *N* NaOH: *1* — с 0,016 *г-экв* BeO_2''; *2* — без ингибитора



Фиг. 4. Кинетика разрушения стекла ТК10 в 0,5 *N* NaOH: *1* — с 0,016 *г-экв* BeO_2''; *2* — без ингибитора

и другим анионам? Ответ на этот вопрос дает табл. 2, содержащая результаты измерений толщины растворенных слоев на трех стеклах, в 0,5*N* растворе едкого натра, содержащем в литре 0,016 *г-экв* аниона, не входящего в состав щелочи. Анионы вводились в концентрированную щелочь путем растворения в ней соединений, указанных во второй колонке табл. 2. Полученные растворы разбавлялись водой до достижения указанной выше концентрации по щелочи и ингибитору. Табл. 2 свидетельствует, что бериллатный, цинкатный и алюминатный ионы обладают наибольшим действием, резко отличающим их от других ионов, поэтому им можно присвоить название «сильные ингибиторы». Остальные анионы замедляют разрушение в гораздо меньшей степени, а некоторые даже ускоряют его. Сила действия ингибиторов зависит от состава стекла. Например, разрушение стекла ТК10 тормозится станнатным ионом, но значительно ускоряется ванадатным, тетраборатным, вольфраматным, хроматным, фосфатным и хлор-ионами. Разрушение стекла 02 несколько ингибируется всеми анионами, за исключением фосфатного. Ускоряющее влияние анионов во многих случаях можно поставить в параллель с нерастворимостью соединений, образуемых им с содержащимися в стекле ионами бария. Несмотря на энергичное вращение образцов стекла в растворе, на их поверхности в ряде случаев наблюдалось отложение плотной корочки кристаллов, судя по дебаеграммам-ванадата и хромата бария.

Таблица 2

Сравнение действия различных анионов, вводимых в 0,5N раствор едкого натра
(время действия щелочи 4 часа, температура 90°)

Анион-ингибитор	Ингибитор добавлен в виде:	Толщина растворенного слоя стекла в μ		
		кварцевое	ТК10	02
Без ингибитора	—	0,8	7,1	17,2
Бериллатный	Гидроокиси	0,1	2,3	4,9
Алюминатный	»	0,1	1,7	2,9
Цинкатный	Окиси	0,3	0,8	1,3
Тетраборатный	Натриевой соли	0,9	9,1	11,6
Силикатный	» »	0,6	6,3	7,9
Хроматный	» »	0,7	13,0	15,5
Фосфатный	» »	0,7	12,5	31,3
Хлоридный	» »	0,7	10,5	8,0
Сульфатный	» »	0,4	7,7	7,4
Молибдатный	Аммонийной соли	0,7	7,9	10,0
Вольфраматный	Трехокиси	0,8	8,2	10,7
Ванадатный	Пятиокиси	0,5	12,6	14,6
Галлатный	Металла	0,7	6,8	14,3
Станнатный	Хлорида	0,6	4,8	—

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Любое объяснение, выдвигаемое для явления ингибации, должно учитывать следующие главные факты: 1) ингибиторы-анионы защищают стекла от разрушения, действуя «химически», т. е. влияя на ход элементарных процессов, из которых складывается разрушение; они не образуют защитных слоев, которые бы механически затрудняли диффузию реагента к неразложенному стеклу. При внесении стекла в раствор с данной концентрацией ингибитора устанавливается определенная скорость растворения стекла, меньшая, чем в отсутствие ингибитора, но постоянная; 2) среди ингибиторов выделяются бериллатный, цинкатный и алюминатный ионы, способность которых защищать стекло в несколько раз выше, чем у других анионов; 3) ингибиции поддаются все силикатные стекла.

К настоящему времени более или менее детализованное предположение о механизме ингибиции разрушения стекол в щелочных растворах было высказано Бергером и Геффкеном [15]; они допускали, что ионы-ингибиторы из-за своей высокой сорбируемости на кремнекислородных группах стекла занимают активные центры и этим препятствуют ионам гидроксила производить пептизацию кремнекислородных групп. Степень сорбируемости ионов определяется, по мнению Бергера и Геффкена, законом Паннета-Фаянса и Гана о преимущественной сорбции ионов, дающих с ионами, входящими в состав сорбента, наименее растворимые соединения.

Бергер и Геффкен допускали, что ингибиция может производиться как анионами, так и катионами. Нам кажется, что гипотеза Бергера и Геффкена сохраняет свое значение и в настоящее время. Важную особенность этого явления, а именно тот факт, что скорость разрушения от присутствия ингибитора не падает до нуля, а только сильно уменьшается до некоторой постоянной величины, можно объяснить следующими соображениями: ионы-ингибиторы сорбируются на активных центрах поверхности стекла, причем преимущественно таких, которые характеризуются наиболее

низкой энергией активации процесса разрушения стекла гидроксильными ионами. Реакция продолжается только на менее активных центрах с большей энергией активации, и это приводит к общему замедлению процесса коррозии. В некоторых пунктах схема Бергера и Геффкена должна быть пополнена: 1) следует учитывать, что хотя некоторые катионы, например бария, кальция, действительно, способны замедлять разрушение силикатных стекол, их ингибиционное действие значительно меньше ингибиционного действия сильных ингибиторов — анионов; 2) по-видимому, неправильно мнение Бергера и Геффкена о том, что существуют стекла, защищающиеся одними ингибиторами, и не защищающиеся другими ингибиторами. В действительности сильные ингибиторы — бериллатный, цинкатный и алюминатный ионы — достаточно значительно замедляют разрушение всех силикатных стекол, за исключением группы растворимых в воде простых стекол, при разрушении которых опять-таки все ингибиторы в условиях наших опытов оказались недейственными. Указание Бергера и Геффкена на закон Паннета-Фаянса—Гана, как на критерий принадлежности того или иного иона к ингибиторам, необходимо уточнить, подчеркнув, что для осуществления ингибиции существенна высокая сорбируемость и образование малорастворимых соединений данного иона на кремнекислородных группах — главном элементе структуры силикатных стекол, а не на катионах. Три сильных ингибитора как раз и отвечают этому условию; их высокой сорбируемости на кремнекислородных группах можно ожидать уже потому, что алюминий, бериллий и цинк способны играть в силикатах и стеклах кристаллохимическую роль, аналогичную кремнию, например в алюмосиликатах. Далее известно, что в щелочных средах могут образовываться стойкие, малорастворимые соединения типа сложных силикатов. Например, образование осадков алюмосиликатов натрия при сливании растворов силиката и алюмината натрия доказано исследованиями Лилеева [16]. Этот синтез был повторен одним из нас и распространен на цинко- и бериллосиликаты натрия. Существование таких соединений придает достоверность предположению о высокой сорбируемости анионов — сильных ингибиторов на поверхности силикатных стекол.

В заключение считаем своим приятным долгом принести искреннюю благодарность М. М. Дубинину и И. С. Лилееву за ряд советов при обсуждении результатов настоящей работы.

ВЫВОДЫ

1. Некоторые анионы обладают способностью сильно уменьшать разрушение силикатных стекол щелочными растворами, присутствуя в незначительных концентрациях $\sim 0{,}01$ *г-экв/л*. Особенно сильным действием обладают бериллатный, алюминатный и цинкатный ионы, которые предлагается назвать сильными ингибиторами щелочной коррозии силикатных стекол. Ингибиционное действие этих анионов проявляется при разрушении в щелочах всех силикатных стекол, за исключением очень сильно разрушающихся двойных натриевых и калиевых стекол. Действие сильных ингибиторов сохраняется в широких областях концентраций и температуры щелочных растворов и при замене раствора едкого натра на раствор соды. Другие анионы значительно уступают сильным ингибиторам по своей способности тормозить щелочное разрушение.

2. Результаты опытов находятся в соответствии с представлениями Бергера и Геффкена о механизме ингибирующего действия. Последнее вызывается не образованием толстых слоев, механически затрудняющих взаимодействие стекла и раствора, а воздействием ингибитора на элементарные процессы, из которых складывается разрушение.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
24. VI. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Гребенщиков, Керамика и стекло, 7, № 11/12, 36 (1931).
2. В. С. Молчанов и О. С. Молчанова, Тр. Гос. оптич. ин-та 24, вып. 145 (1956).
3. Ю. Эванс, Коррозия, пассивность и защита металлов, М.— Л., Металлургиздат, 1941, стр. 31.
4. E. Berger, J. Soc. Glass. Technol. 20, 257 (1936).
5. W. Geffcken, Kolloid. Z. 86, 11 (1939).
6. Ю. Эванс, там же, стр. 114.
7. W. Wegst, L. Bacon, T. Vaughn, Glass 24, № 7, 235; № 10, 333 (1947).
8. W. Cooper. Ам. пат. 2241984; Chem. Abstrs. 35, № 15, 5220 (1941).
9. B. Sasaki, Chem. Abstras. 48, 7395 (1954).
10. S. Furuuchi, T. Uno, JSGT, 39, № 187, 30A (1955).
11. U. Hurl, R. Wallington, Glastechn. Ber. 28, № 6, 250 (1955).
12. В. С. Молчанов и Н. Е. Прихидько, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 1151
13. В. С. Молчанов и Н. Е. Прихидько, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1958, 3.
14. Г. В. Куколев и З. И. Симхович, Ж. прикл. химии 28, № 4, 353 (1955).
15. E. Berger, W. Geffcken, Glastechn. Ber. 16, 296 (1938).
16. И. С. Лилеев, О роли кремнезема в процессе получения окиси алюминия. Диссертация, Новосибирск, 1946.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 7

Д. Н. КУРСАНОВ, Е. В. БЫКОВА и В. Н. СЕТКИНА

ВОДОРОДНЫЙ ОБМЕН В ПРОЦЕССЕ ГЕТЕРОЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. ОБМЕН АТОМОВ ВОДОРОДА ПРИ ЗАМЕЩЕНИИ ЙОДА В ЙОДИСТЫХ АЛКИЛАХ

Алифатические ионы карбония обладают способностью вступать в реакцию водородного обмена с донорами дейтерия, например с дейтерокислотами, как это было показано в ряде работ [1—15]. На этом основании было сделано предположение, что реакция водородного обмена может явиться индикатором на образующиеся в промежуточных стадиях реакций ионы карбония и таким образом может быть использована для изучения механизмов реакций. Для решения этого вопроса мы исследовали водородный обмен при таких гетеролитических реакциях, механизм которых был известен на основании других методов исследования.

Первые изученные нами примеры [16—17] привели к обнадеживающим результатам: реакции, в промежуточные стадии которых, как это было установлено другими методами, образуются ионы карбония, сопровождались также и водородным обменом. В настоящей работе приведены результаты исследования в указанном направлении некоторых реакций нуклеофильного замещения йода в йодистых алкилах.

Механизм реакций замещения атома галоида в галоидных алкилах был широко изучен Ингольдом [18, 19], Хьюзом [18—22], Хиншельвудом [23] с сотрудниками. Установлено, что механизм этих реакций в основном определяется строением алкила, связанного с галоидом, а также степенью полярности среды, в которой ведется реакция. При этом третичные галоидные алкилы обнаруживают наибольшую склонность вступать в реакции нуклеофильного замещения по мономолекулярному механизму, т. е. с промежуточным образованием ионов карбония, а первичные галоидные алкилы проявляют наибольшую склонность вступать в реакции нуклеофильного замещения по бимолекулярному механизму, т. е. без промежуточного образования ионов карбония. Увеличение полярности среды способствует переходу бимолекулярного механизма реакции в мономолекулярный.

Мы провели исследование реакции водородного обмена в алкильных группах при реакции нуклеофильного замещения йода в йодистых алкилах на гидроксил (1)

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-J + H_2O \rightarrow -\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH + J^- + H^+. \qquad (1)$$

Эту реакию мы изучили на примере гидролиза третичных йодистых алкилов непосредственно окисью дейтерия. В близких условиях (80%-ный водный спирт) гидролиз третичных йодистых алкилов по кинетическим данным Хиншельвуда [23] с сотрудниками протекает по мономолекулярному механизму, т. е. с промежуточным образованием ионов карбония. Следовало поэтому ожидать, что третичные йодистые алкилы в процессе гидро-

Таблица 1

Йодид	Соотношения йодид/D_2O в *мол*	Время в час	Избыточная плотность воды сожжения спирта			Обмен в % от величины, рассчитанной для α-H
			рассчитанная *		найденная	
			при обмене α-H	при обмене всех H		
$(CH_3)_2C(CH_3)J$	1 : 5,3	14	52 950	52 950	33 000	62
$(CH_3)_2C(CH_3)J$	1 : 5,0	50,5	52 130	52 130	50 800	97,0
$(CH_3)_2C(CH_2CH_3)J$	1 : 5,5	85	42 200	50 200	40 380	96
$(CH_3)_2C(CH_2CH_3)J$	1 : 4,8	153	42 380	50 270	35 210	85

* Содержание дейтерия в алкильной группе спирта.

лиза проявят способность к водородному обмену. Полученные нами данные (табл. 1) показывают, что в процессе гидролиза йодистых алкилов происходит обмен атомов водорода алкильной группы на дейтерий, при этом третичный йодистый бутил обменивает все атомы водорода на дейтерий, а содержание дейтерия в третичном йодистом амиле соответствует обмену α-атомов водорода. Таким образом, данные по реакции водородного обмена при гидролизе третичных йодистых алкилов хорошо согласуются с кинетическими данными о промежуточном образовании ионов карбония.

Вторая, исследованная нами реакция, была реакцией обмена йода на другой атом йода в йодистых алкилах (2)

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-J_{(1)}+J^-_{(2)}\rightarrow-\overset{|}{\underset{|}{C}}-J_{(2)}+J^-_{(1)}. \tag{2}$$

При помощи меченого йода эта реакция была довольно подробно изучена Мак-Кеем, Нейманом и др. [24—29]. Авторы надежно установили наличие обменной реакции между атомами йода йодистых алкилов и ионами йода реакционной среды. Мы изучали водородный обмен при реакции обмена атомов йода в йодистых алкилах с 56%-ной йодистоводородной кислотой. Учитывая сравнительно большую полярность среды, использованной в наших опытах, можно было ожидать, что в наших условиях увеличится тенденция к мономолекулярному механизму, идущему через промежуточное образование ионов карбония. В тех случаях, когда будут образовываться ионы карбония, можно ожидать реакции водородного обмена, как это имело место при гидролизе третичных йодистых алкилов водой. Полученные нами результаты представлены в табл. 2.

Как видно из данных табл. 2, водородный обмен имеет место в случае третичных йодистых алкилов (третичного йодистого бутила и третичного йодистого амила) и не происходит ни в случае вторичного йодистого алкила (йодистого изопропила), ни в случае первичного йодистого алкила (йодистого этила).

Таким образом, на основании водородного обмена при реакции замещения йода на другой атом йода в йодистых алкилах можно считать, что эта реакция у третичных йодистых алкилов протекает через промежуточное образование ионов карбония; в случае же вторичных и первичных йодистых алкилов эта реакция не сопровождается промежуточным образованием ионов карбония.

Таблица 2

Йодид	Избыточная плотность исходной DJ в γ/мл	Время реакции в час.	Избыточная плотность воды сожжения йодида в γ/мл		Обмен в % от величины, рассчитанной для α-H
			рассчитанная* при обмене α-H	найденная из опыта	
$(CH_3)_2C(J)CH_2CH_3$	30 500	100	15 980	11 960	74,8
$(CH_3)_2C(J)CH_2CH_3$	30 500	214	16 350	14 500	88,7
$(CH_3)_2C(J)CH_3$	34 590	51	23 910	15 720	65,3
$(CH_3)_2CHJ$	34 590	51	22 960	76	0,3
CH_3CH_2J	34 590	51	18 730	2	0

* При расчете мы принимали коэффициент распределения между C—H и O—H-связями, равными единице, а между C—H и J—H равным 3,4 (по расчетным данным Варшавского).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидролиз йодистых алкилов

Третичный йодистый бутил и окись дейтерия

а) 6,16 *г* (0,033 *мол*) трет. йодистого бутила (n_D^{20} 1,4911; d_4^{20} 1,544) и 3,52 *г* (0,176 *мол*) D_2O избыточной плотности 99 000 γ/*мл* при комнатной температуре встряхивались на качалке 160 об/мин в течение 14 час. После этого выделившаяся в процессе гидролиза йодистоводородная кислота нейтрализовалась безводным поташом. Спирт отделялся и перегонялся над гидридом кальция. Для того чтобы элиминировать атом водорода гидроксильной группы, мы переводили спирт в эфир 3,5-динитробензойной кислоты конденсацией его с 3,5-динитробензоилхлоридом [30]. Полученный эфир после перекристаллизации из петролейного эфира имел т. пл. 140—141°. Содержание дейтерия в полученном эфире определялось по обычной методике.

Избыточная плотность воды сожжения эфира 24770 γ/*мл*; в пересчете на C_4H_9 33 000 γ/*мл*; рассчитанная при обмене 9H в C_4H_9 52 950 γ/*мл*.

б) 4,65 *г* (0,025 *мол*) трет. йодистого бутила и 2,53 *г* (0,126 *мол*) D_2O избыточной плотности 99 000 γ/*мл* встряхивались на качалке 160 кач/мин в течение 50,5 час. при комнатной температуре. В остальном опыт проводился так же, как предыдущий. Трет. бутиловый эфир 3,5-динитробензойной кислоты, т. пл. 138,5—140,5° (из петролейного эфира) сжигался над окисью меди.

Избыточная плотность воды сожжения эфира 38 080 γ/*мл*; в пересчете на C_4H_9 50 800 γ/*мл*; рассчитанная при обмене 9H в C_4H_9 52 130 γ/*мл*.

Третичный йодистый амил и окись дейтерия

а) 3,50 *г* (0,013 *мол*) трет. йодистого амила (n_D^{20} 1,4983; d_4^{20} 1,494) и 2,00 *г* (0,100 *мол*) D_2O встряхивались на качалке в течение 85 час., после чего мы нейтрализовали DJ, выделившуюся в процессе гидролиза безводным поташом; спирт отделяли и перегоняли над гидридом кальция. Из спирта был приготовлен эфир *p*-нитробензойной кислоты с т. пл. 83,5—85,0° (из петролейного эфира). Избыточная плотность воды сожжения эфира

29 610 γ/*мл*; в пересчете на C_5H_{11} 40 380 γ/*мл*; рассчитанная при обмене 8Н в C_5H_{11} 42 200 γ/*мл*.

б) 3,46 *г* (0,012 *мол*) трет. йодистого амила и 1,73 *г* (0,084 *мол*) D_2O избыточной плотности 99 000 γ/*мл* встряхивались на качалке в течение 153 час. Перед нейтрализацией было определено содержание DJ в D_2O; оно оказалось равным 33%. Далее продукты реакции обрабатывались так же, как и в предыдущем опыте. Температура плавления эфира *p*-нитробензойной кислоты 84,2—84,7° (из петролейного эфира).

Избыточная плотность воды сожжения эфира — 25 820 γ/*мл*; в пересчете на C_5H_{11} 35 210 γ/*мл*; рассчитанная при обмене 8Н в C_5H_{11} 42 380 γ/*мл*.

Реакция йодистых алкилов с йодистоводородной кислотой

Третичный йодистый бутил и йодистоводородная кислота

5,79 *г* (0,032 *мол*) трет. йодистого бутила (n_D^{20} 1,4910; d_4^{20} 1,543) и 10,79 *г* 56%-ной DJ (*d* 1,912) избыточной плотности 34 590 γ/*мл* встряхивались на качалке в течение 51 час. Выделенный после реакции йодистый бутил встряхивался с металлической ртутью для удаления следов йода и перегонялся. Константы йодида после опыта: n_D^{20} 1,4908; d_4^{20} 1,557.

Избыточная плотность воды сожжения йодида после опыта 15 720 γ/*мл*; рассчитанная при обмене 9Н в C_4H_9 23 910 γ/*мл*.

Третичный йодистый амил и 56%-ная йодистоводородная кислота

а) 4,03 *г* (0,020 *мол*) трет. йодистого амила (n_D^{20} 1,4983, d_4^{20} 1,494) и 7,10 *г* 56%-ной DJ избыточной плотности 30500 γ/*мл*, встряхивались на качалке в течение 100 час. Константы трет. йодистого амила после опыта: n_D^{20} 1,4980; d_4^{20} 1,511.

Найденная избыточная плотность воды сожжения йодида 11960 γ/*мл*; рассчитанная при обмене 8Н в C_5H_{11} 15980 γ/*мл*;

б) 3,18 *г* (0,016 *мол*) трет. йодистого амила и 5,97 *г* DJ избыточной плотности 30500 γ/*мл* встряхивались на качалке в течение 153 час. Константы йодида после опыта: n_D^{20} 1,4978; d_4^{20} 1,514.

Найденная избыточная плотность воды сожжения йодида 14500 γ/*мл*; рассчитанная при обмене 8Н в C_5H_{11} 16350 γ/*мл*.

Йодистый изопропил и йодистоводородная кислота

3,46 *г* (0,020 *мол*) йодистого изопропила (n_D^{20} 1,4980; d_4^{20} 1,700) и 6,05 *г* 56%-ной DJ избыточной плотности 34590 γ/*мл* встряхивались на качалке в течение 51 час. После окончания встряхивания обработка велась аналогично предыдущим опытам. Константы йодистого изопропила после опыта: n_D^{20} 1,4980; d_4^{20} 1,703.

Найденная избыточная плотность воды сожжения йодистого изопропила 76 γ/*мл*; рассчитанная при обмене 6Н в C_3H_7 22 960 γ/*мл*.

Йодистый этил и йодистоводородная кислота

3,58 *г* (0,023 *мол*) йодистого этила (n_4^{20} 1,5124; d_4^{20} 1,9357) и 7,80 *г* 56%-ной DJ избыточной плотности 34 590 γ/*мл* встряхивались на качалке в течение 51 часа. Константы йодистого этила после опыта: n_D^{20} 1,5124; d_4^{20} 1,9356.

Избыточная плотность воды сожжения 2 γ/*мл*, рассчитанная при обмене 3Н в C_2H_5 18 730 γ/*мл*.

ВЫВОДЫ

1. Исследовалась возможность применения реакции водородного обмена для изучения механизма гетеролитических реакций. Изучен водородный обмен: а) при гидролизе трет. йодистых алкилов (tret - C_4H_9J и tret - $C_5H_{11}J$) водой, обогащенной окисью дейтерия, и б) при обмене йода на другой атом йода в йодистых алкилах (C_2H_5J, i-C_3H_7J, tret-C_4H_9J, tret-$C_5H_{11}J$) с 56%-ной HJ, обогащенной дейтерием.

2. Установлено, что водородный обмен в C — H-связях наблюдается для тех реакций, которые по данным кинетических исследований протекают по мономолекулярному механизму, т. е. с промежуточным образованием ионов карбония. В частности, было показано, что гидролиз третичных йодидов (C_4H_9J и $C_5H_{11}J$) и обмен йода на йод в третичных йодидах, протекающих по механизму SN1, сопровождается реакцией водородного обмена в то время, как водородный обмен не наблюдается при реакции обмена йода во вторичных и первичных йодидах, что позволяет предполагать биомолекулярный механизм этих реакций.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
5. II. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. J. W. Otvos, D. P. Stevenson, O. Beeck, C. D. Wagner, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5741 (1951).
2. В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, О. Д. Стерлигов и А. Л. Либерман, Докл. АН СССР **85**, 1045 (1952).
3. D. P. Stevenson, C. D. Wagner, O. Beeck, J. W. Otvos, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3269 (1952).
4. В. Н. Сеткина и Е. В. Быкова, Докл. АН СССР **92**, 341 (1953).
5. Д. Н. Курсанов и В. Н. Сеткина, Докл. АН СССР **94**, 69 (1954).
6. В. Ф. Лаврушин, Д. Н. Курсанов и В. Н. Сеткина, Докл. АН СССР **97**, 265 (1954).
7. R. L. Burwell, R. B. Scott, L. G. Maury, A. S. Hussey, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 5822 (1954).
8. Д. Н. Курсанов и В. В. Воеводский, Успехи химии **23**, 641 (1954).
9. В. Н. Сеткина и Д. Н. Курсанов, Докл. АН СССР **103**, 631 (1955).
10. Е. В. Быкова и В. Н. Сеткина, Докл. АН СССР **103**, 835 (1955).
11. S. G. Hindin, G. A. Mills, A. G. Oblad. J. Amer. Chem. Soc. **77**, 538 (1955).
12. В. Н. Сеткина и Д. Н. Курсанов, Докл. АН СССР **109**, 552 (1956).
13. Д. Н. Курсанов, Укр. хим. ж. **22**, 33 (1956).
14. В. Н. Сеткина, Укр. хим. ж. **22**, 38 (1956).
15. В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов и Е. В. Быкова, «Проблемы кинетики и катализа. IX. Изотопы в катализе», М. Изд. АН СССР. 1957, стр. 234.
16. Д. Н. Курсанов и З. Н. Парнес, Ж. общ. химии **27**, 668 (1957).
17. Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, С. В. Витти, З. Н. Парнес, «Проблемы кинетики и катализа. IX. Изотопы в катализе», М. Изд. АН СССР. 1957, стр. 242.
18. C. A. Cooper, E. D. Hughes, C. K. Ingold, J. Chem. Soc. **1937**, 1280.
19. P. B. D. de la Mare, E. D. Hughes, C. K. Ingold, J. Chem. Soc. **1954**, 2931.
20. C. A. Cooper, E. D. Hughes, J. Chem. Soc. **1937**, 1183.
21. L. C. Bateman, E. D. Hughes, J. Chem. Soc. **1937**, 1187.
22. E. D. Hughes, U. G. Shapiro, J. Chem. Soc. **1937**, 1177.
23. J. Shorter, C. N. Hinshelwood, J. Chem. Soc. **1949**, 2412.
24. H. A. C. McKay J. Amer. Chem. Soc. **65**, 702 (1943).
25. H. Seelig, D. E Hull, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 940 (1942).
26. S. F. Van Stralen, P. V. V. Nicholls, C. A. Winkler, Canad. J. Chem. **29**, 372 (1951).
27. М. Б. Нейман и Р. В. Проценко, Докл. АН СССР **71**, 327 (1950).
28. М. Г. Гоникберг, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Г. И. Лихтенштейн и А. Н. Опекунов, Ж. физ. химии **30**, 784 (1956).
29. P. B. D. de la Mare, J. Chem. Soc. **1955**, 3196.
30. P. Reichstein, Helv. chim acta **9**, 799 (1926).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 7

А. М. РУБИНШТЕЙН, А. А. СЛИНКИН и Н. А. ПРИБЫТКОВА

СВОЙСТВА И СТРУКТУРА $NiO - Al_2O_3$-КАТАЛИЗАТОРОВ

СООБЩЕНИЕ 1. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И УСЛОВИЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА АКТИВНОСТЬ И ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ

За последнее десятилетие было опубликовано несколько больших исследований, посвященных физической структуре $NiO - Al_2O_3$-катализаторов. Так, в статье [1] подробно описаны фазовый состав и структура совместно осажденных гелей гидроокисей никеля и алюминия, высушенных на воздухе и прокаленных при 500, 700 и 1000°. В работе [2] было проведено магнетохимическое изучение пропиточных $NiO - Al_2O_3$-катализаторов, активность которых определялась по гидрированию бензола после восстановления никеля до металла, а в недавно вышедшей работе [3] магнетохимическому исследованию были подвергнуты аналогичные совместно осажденные катализаторы. Ни в одном из упомянутых исследований, каждое из которых дало много интересных и ценных данных, проведенные измерения не сопровождались определением каталитической активности $NiO - Al_2O_3$ в какой-либо реакции. В работе [2] это сделано лишь после восстановления никеля.

Между тем бинарная система $NiO - Al_2O_3$ представляет, с точки зрения катализа, значительный интерес, так как каждый ее компонент непосредственно используется в качестве катализатора: NiO — для реакций дегидрогенизации, Al_2O_3 — для дегидратации. Смесь этих катализаторов представляет интерес и с точки зрения изучения избирательности действия, например при разложении спиртов, когда возможны обе упомянутые реакции. Кроме того, смесь $NiO - Al_2O_3$ представляет промежуточную ступень при получении никелевого катализатора, по Зелинскому [4], используемого в процессах гидро- и дегидрогенизации и изученного рентгенографически [5]. Исследование влияния термической обработки на такие катализаторы может дать ценные сведения об условиях топохимических реакций, например образования шпинели $NiAl_2O_4$, возможных в такой системе, а она является частным случаем бинарных систем, состоящих из простой и полуторной окиси, нередко применяемых в катализе.

Исходя из того, что упомянутые выше исследования не были прямо связаны с катализом и что ряд важных структурных характеристик, например пористая структура и др., в них не был определен, мы решили провести подробное изучение изменения структуры и каталитических свойств в зависимости от состава и условий термической обработки $NiO - Al_2O_3$-катализаторов, оценивая их активность и избирательность действия по разложению изопропилового спирта, которое, как известно, при умеренных температурах не осложнено побочными или консекутивными реакциями. При этом структурные определения проводились адсорбционным, рентгеноструктурным и магнитным методами, а в отдельных случаях также при помощи электронографии и электронной микроскопии. Результаты структурных исследований представляют предмет следующих сообщений, поскольку обширный материал, полученный в этом исследовании, не укладывается в рамки одной статьи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Мы готовили NiO — Al_2O_3-катализаторы из смесей 10%-ных растворов нитратов никеля и алюминия, осаждая гидроокиси 10%-ным раствором NH_4OH при комнатной температуре и сильном перемешивании до достижения pH 8 (контролировали потенциометром ЛП-5). Смеси гидроокисей после 5—6-кратной промывки декантацией фильтровали, во влажном виде формовали прессованием через фильеры и сушили на воздухе при 110°. Отдельные порции смеси гидроокисей каждого состава прокаливали по 7 час. на воздухе при 400, 600, 750°, а в некоторых случаях и при 900°, охлаждали в эксикаторе и хранили в условиях, исключающих доступ влаги. Диаметр высушенных и прокаленных зерен катализаторов различного состава колебался в пределах 1,1—1,3 *мм*. Окраска катализаторов менялась в зависимости от содержания NiO и температуры прокаливания от светло- до темно-зеленой и даже голубой.

Исходные смеси гидроокисей готовили из такого расчета, чтобы на 1 *мол* Al_2O_3 приходилось 5, 10, 15, 25, 50, 75, 100 и 150 *мол.*% NiO; однако, как показал анализ готовых катализаторов на содержание никеля, фактически добавки NiO на 1 *мол* Al_2O_3 составили соответственно 4,2; 10,3, 15,8; 24,5; 46; 68, 105 и 145 *мол.*%. Поскольку дозировка компонентов производилась достаточно точно, расхождения между расчетным и фактическим составом катализаторов можно объяснить образованием некоторого количества растворимого аммиачного комплекса никеля при осаждении и неравномерным удалением компонентов при промывке осадков гидроокисей.

Таблица 1

Состав, насыпные веса (*d*) и величины удельной поверхности (*S* в *м²/г*) NiO—Al_2O_3-катализаторов

Добавка NiO по рецептуре в мол. %	Состав готового катализатора по данным анализа в мол. %		Температура прокаливания в °С						
			400		600		750		900
	Al_2O_3	NiO	*d*	*S*	*d*	*S*	*d*	*S*	*S*
0	100	0	0,82	284	—	—	0,90	135	—
5	96	4	0,90	284	0,87	190	0,90	156	—
10	90,9	9,1	0,90	310	0,87	198	0,90	156	—
15	86,3	13,7	0,80	331	0,77	206	0,86	104	—
25	80,3	19,7	0,76	282	0,77	210	0,76	136	—
50	68,5	31,5	0,76	265	0,80	192	0,86	153	72
75	59,5	40,5	0,73	225	0,83	187	0,90	129	—
100	48,5	51,5	0,90	229	0,90	184	0,96	145	57
150	41,0	59,0	0,93	221	0,90	165	0,90	123	66
	0	100	0,66	16	—	—	—	—	—
5	Повторно приготовленные		0,86	360	0,83	250	0,83	140	—
10			0,90	345	0,9	220	0,90	172	—
15			0,80	365	0,83	230	0,83	178	—
50			—	220	0,90	174	—	—	—

В табл. 1 приведен молярный состав катализаторов, их насыпные веса и величины удельной поверхности. Насыпной вес определялся взвешиванием с точностью до 0,01 *г* 3 *см³* катализатора, упакованных в мерном цилиндрике встряхиванием до прекращения изменения объема. Величины удельной поверхности были определены по адсорбции паров бензола при 20° в динамических условиях по методике, описанной в работе [6]. Некоторые катализаторы были приготовлены повторно в довольно близких условиях: данные, характеризующие эти препараты, а также воспроизводимость исследованных катализаторов включены в табл. 1.

Таблица 2

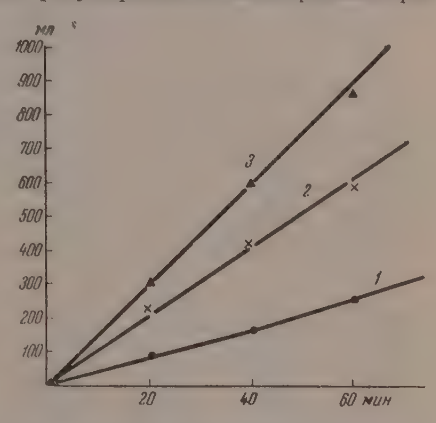
Объемы C_3H_6 и H_2 (НТД), выделявшиеся из 1 *мл* изопропилового спирта при объемной скорости 1 час$^{-1}$ и суммарный процент превращения за 1 проход (в скобках)

	Катализаторы, прокаленные при 400°					Катализаторы, прокаленные при 600°					Катализаторы, прокаленные при 750°					Катализаторы, прокаленные при 900°		
Температура опыта в °С	230	245	260	275	290	230	245	260	275	290	230	245	260	275	290	260	275	290
Добавки NiO в мол. %	C_3H_6/H_2	C_3H_6/H_2	C_3H_6/H_2	C_3H_6/H_2	C_3H_6/H_2	C_3H_6/H_2	C_3H_6/H_2	C_3H_6/H_2	C_3H_6/H_2	C_3H_6/H_2	C_3H_6/H_2	C_3H_6/H_2	C_3H_6/H_2	C_3H_6/H_2	C_3H_6/H_2	C_3H_6/H_2	C_3H_6/H_2	C_3H_6/H_2
0	—	96,5 (33,0)	228,0 (78,8)	289,4 (99,0)	—	—	—	—	—	—	104,7 (35,8)	144,0 (49,2)	258,0 (87,3)	285,5 (97,8)	—	—	—	—
5	51,3 (17,0)	115,2 (40,0)	212,4 (73,0)	—	—	74,3 (25,5)	138,6 (37,5)	250,7 (85,8)	—	—	83,3 (28,4)	172,3 (58,7)	250,4 (85,8)	—	—	—	—	—
10	61,8 (21,0)	132,6 (46,0)	206,7 (70,0)	294,9 (100,0)	—	161,4 (55,0)	247,8 (85,0)	—	—	—	135,9 (46,3)	234,0 (79,8)	—	—	—	—	—	—
15	—	107, (36,5)	196,8 (67.5)	268,5 (92,0)	—	150,3 (51,5)	252,6 86,5	—	—	—	89,4 (30,4)	184,5 (63,0)	262,1 (89,4)	—	—	—	—	—
25	—	71,7 (2 ,5)	173,1 (59,0)	252,6 (86,0)	—	87,6 (30,0)	129,6 (44,5)	245,0 (83,8)	—	—	72,6 (24,8)	165,6 (56,6)	274,0 (93,4)	—	—	—	—	—
50	—	50,4 (17,2)	102,6 (35,5)	199,7 (68,0)	258,6 (88,0)	—	98,2 (33,5)	172,2 (58,0)	274,1 (94,0)	—	—	160,8 (54,7)	269,1 (91,0)	—	—	73,0 (25,0)	80,0 (27,4)	—
75	—	—	67,2 (26,0) /9,0	174,0 (66,5) /19,5	222,0 (79,4) /10,2	— —	75,0 (27,3) /4,8	157,2 (55,3) /4,8	253,8 (89,0) /6,3	—	—	90,3 (33,6) /8,1	204 (72,5) /8,4	275,4 (9 ,0) /8,7	—	—	—	—
100	—	—	30,9 (29,0) /53,5	109,8 (58,0) /62,1	195,6 (87,0) /60,0	—	—	75,0 (35,0) /26,7	174,0 (71,8) /35,7	240 (94.0) /30,3	—	—	42,3 (24,7) /33,0	104,7 (51,5) /46,2	193,6 (86,4) /58,8	20,4 (19,0) /37,2	42,0 (35,8) /63,0	92,7 (61,3) /87,0
150	—	—	40,2 (36,5) /6 1,5	121,6 (61,0) 58,0	190,8 (87,0) /66,0	—	—	48,6 (25,8) /25,2	120,0 (53,5) /36,0	231 (91,0) /34,5	—	—	46,2 (29,6) /40,5	122,1 (59,3) /51,9	189,0 (83,7) /57,0	—	15,0 (20,4) /42,9	54,0 (48,3) /91,5

2. Определение активности катализаторов в реакции разложения изопропилового спирта проводилось с абсолютным i-C_3H_7OH (n_D^{20} 1,3775), полученным абсолютированием азеотропной смеси, содержащей 12,5% H_2O, металлическим кальцием с последующей перегонкой над небольшим количеством натрия для удаления последних следов воды. Активность и избирательность действия определялись в интервале температур 230—260° по реакциям

$$CH_3CHOHCH_3 \begin{cases} \nearrow CH_3CH = CH_2 + H_2O \\ \searrow CH_3COCH_3 + H_2 \end{cases}$$

причем опыты при 230 и 245° ставились лишь с наиболее активными катализаторами. Опыты проводили в проточной установке, описанной ранее [7]; температура блочной электропечи регулировалась электронным регулятором с точностью ~ 0,5°. Равномерность поступления спирта в реактор осуществлялась путем принудительной его подачи. Во всех опытах объем катализатора составлял 3 $см^3$, а объемная скорость подачи спирта 1 $час^{-1}$. До начала измерений газ из прибора вытеснялся продуктами разложения i-C_3H_7OH при температуре опыта. О скоростях реакций судили по объемам выделившихся пропилена и водорода, приведенным к нормальным условиям. Анализ газообразных продуктов реакции производили на аппарате ГИАП: помимо указанных компонентов в газовой смеси содержались лишь очень небольшие количества CO_2 (0,1—0,2%). Выделение газа во время опытов происходило равномерно, как это показывает приводимая для примера фигура, на которой графически представлены данные, полученные при различных температурах (1 — 245°; 2 — 260°; 3 — 275°) с катализатором состава 80,3 мол.% Al_2O_3—19,7 мол.% NiO, прокаленным при 400°. В табл. 2 представлены опытные данные, полученные с основной серией катализаторов. Следует подчеркнуть, что дегидрогенизация (H_2) имела место только на катализаторах с добавкой NiO 75% и более.



Повторно приготовленные катализаторы показали активность, удовлетворительно согласующуюся с активностью катализаторов основной серии. Так, например, катализатор с добавкой 5% NiO, прокаленный при 400°, дал при 230° 58,7 *мл* C_3H_6, при 245° 105 *мл* и при 260° 228,1 *мл* C_3H_6, прокаленный при 750° дал при 230° 90 *мл* и при 260° 279 *мл* C_3H_6. Катализатор с добавкой 15% NiO, прокаленный при 600°, дал 140 *мл* C_3H_6 при 230° и 282 *мл* при 245°. На катализаторе с 50%-ной добавкой (400°) при 245° выделилось 97,9 *мл* и при 260° 142 *мл* C_3H_6. В некоторых случаях расхождения с основной серией катализаторов были несколько бо́льшими, достигая 10%, что, впрочем, можно считать приемлемым.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Данные табл. 1 показывают, что повышение температуры прокаливания катализаторов мало сказывается на их насыпном весе, но сильно изменяет величину удельной поверхности. Наибольшей удельной поверхностью S обладают катализаторы с добавкой 5—15 мол. % NiO; у них S превышает $S_{Al_2O_3}$, приготовленной в таких же условиях, тогда как с увеличением содержания NiO получаются меньшие, чем у Al_2O_3, и после-

довательно уменьшающиеся величины S. Между составом катализаторов и величиной изменения S при повышении температуры прокаливания какая-либо зависимость отсутствует: при переходе от 400 к 750° S уменьшается приблизительно вдвое, за исключением катализатора с 15%-ной добавкой NiO, для которого это уменьшение достигло трехкратного. Более резко S падает в интервале температур 750—900°, в котором она также уменьшается вдвое. Величины S применены для оценки удельной активности $A_{уд}$, которая выражена нами (табл. 3) числом молекул i-C_3H_7OH, реагирующих в данном направлении (дегидрогенизация, дегидратация) на 1 $м^2$ поверхности в 1 сек.; в табл. 3 приведены величины $A_{уд}\ 10^{-12}$.

Таблица 3

Удельная активность катализаторов в реакциях дегидратации (C_3H_6) и дегидрогенизации (H_2) изопропилового спирта, выраженная числом молекул, реагирующих на 1 $м^2$ поверхности в 1 сек.

(в таблице приведены значения $A_{уд}\ 10^{-12}$)

Катализатор с добавкой NiO в мол. %	Температура прокаливания катализатора	Температура опыта в °С									
		230		245		260		275		290	
		Реакция									
		C_3H_6	H_2	C_3H_6	H_2	C_3H_6	H_2	C_3H_6	H_2	C_3H_6	H_2
0	400	—	—	1,26	0	2,97	0	3,69	0	—	—
(чистая Al_2O_3)	750	2,61	0	3,6	0	6,39	0	7,20	0	—	—
	400	0,72		1,62		3,06					
5	600	1,53	0	2,79	0	5,22	0	—	—	—	—
	750	2,07		4,50		6,30					
	400	0,63		1,44		2,25	0	3,15	0	—	—
10	600	3,06	0	4,77	0	—	—	—	—	—	—
	750	3,78		6,47		—	—	—	—	—	—
	400	—		1,26		2,34	0	3,33	0	—	
15	600	3,60	0	6,03	0	—	—	—	—	—	—
	750	3,15		6,66		9,36	0	—	—	—	—
	400	—		1,17		2,70		3,96	0		
25	600	1,89	0	2,79	0	5,22	0	—	—	—	—
	750	2,16		4,86		8,10		—	—		
	400	—	—	0,81		1,62		3,15		4,14	0
50	600	—	—	2,25	0	3,87	0	6,30	0	—	—
	750	—	—	4,14		7,20		—		—	—
	400	—		—	—	1,26	0,18	3,42	0,36	[illegible],32	0,18
75	600	—	—	—	—	1,80	0,09	3,78	0,09	6,03	0,18
	750	—		2,70	0,27	6,12	0,27	8,28	0,27	—	—
	400	—		—	—	0,45	0,81	1,62	0,90	2,88	0,90
100	600	—	—	—	—	1,53	0,54	3,69	0,72	5,04	0,63
	750	—		1,35	0,81	2,52	1,08	4,59	1,44	—	—
	400	—		—	—	0,72	1,08	2,16	1,08	3,33	1,17
150	600	—	—	—	—	1,08	0,54	2,70	0,81	5,22	0,81
	750	—		—	—	1,35	1,17	3,69	1,53	5,67	1,71

Рассмотрение влияния термической обработки на величину $A_{уд}$ катализаторов позволяет прийти к выводу, что в интервале 400—750°, в котором еще не может иметь место фазовое превращение γ-$Al_2O_3 \rightarrow \alpha$-$Al_2O_3$, повышение температуры прокаливания приводит к увеличению $A_{уд}$ в реакции дегидратации, как это видно из хода изменений $A_{уд}$ дегидра-

тации при всех температурах опытов. Что касается реакции дегидрогенизации, протекающей только на катализаторах с наибольшей добавкой NiO, то и в этом случае катализаторы, прокаленные при 750°, более активны, чем прокаленные при 400°, однако имеется значительное отклонение данных для образцов, прокаленных при 600°.

Поскольку для дегидратации наблюдаемое влияние термической обработки на $A_{уд}$ сохраняется и для самой Al_2O_3 без добавок, можно утверждать, что $A_{уд}$ увеличивается в результате прогрессирующего с повышением температуры обезвоживания катализатора. В литературе имеются указания, что Al_2O_3 с оптимальными адсорбционными и дегидрирующими свойствами получают, прокаливая ее при температурах порядка 400°

Таблица 4

Коэффициенты избирательности действия ($K_п$)

(Для Al_2O_3 при всех температурах прокаливания и опытов $K_п = 1{,}00$; для NiO при 260°, 59,5% превращения $K_п = 0{,}01$)

Температура прокаливания в °С	Состав катализатора в мол. %										
	59,5 Al_2O_3 + 40,5 NiO				48,5 Al_2O_3 + 51,5 NiO				41 Al_2O_3 + 59 NiO		
	Температура опыта в °С										
	245	260	275	290	245	260	275	290	260	275	290
400	—	0,88	0,90	0,96	—	0,36	0,62	0,77	0,43	0,67	0,75
600	0,95	0,98	0,97	—	—	0,74	0,84	0,89	0,67	0,77	0,87
750	0,91	0,96	0,97	—	0,70	0,70	0,76	—	0,54	0,70	0,77
900	—	—	—	—	—	0,35	0,40	0,51	—	0,26	0,63

[8], однако эти данные относятся к единице веса Al_2O_3, а не к $A_{уд}$. Понижение общей активности с повышением температуры прокаливания является, видимо, следствием сильного уменьшения поверхности, уже не компенсируемого изменением $A_{уд}$. Далее, повышение $A_{уд}$ с температурой прокаливания в указанном интервале может быть связано и с фазовыми превращениями. Полиморфизм Al_2O_3 довольно сложен [9, 10] и то, что в катализе называют собирательным именем γ-Al_2O_3, в действительности представляет несколько фаз (η, k, ε, θ и γ), образующихся в различных условиях. К сожалению, о каталитической активности этих модификаций Al_2O_3 никаких данных нет: в дальнейшем мы предполагаем ее определить.

Сравнивая $A_{уд}$ катализаторов различного состава, отметим, что при температурах опытов от 245° катализаторы с добавкой до 70 *мол.%* NiO более активны, чем Al_2O_3, и что дальнейшее увеличение содержания NiO понижает дегидратирующую активность и приводит к дегидрогенизации части спирта. Далее, из данных табл. 3 следует, что $A_{уд}$ меняется с увеличением содержания NiO нелинейно: в зависимости от температуры прокаливания максимум активности лежит в области 5—15 *мол.%* NiO. Это типичный оптимум по составу, поскольку $A_{уд}$ отнесена к единице площади поверхности; он может быть объяснен изменением постоянной решетки Al_2O_3 в результате растворения в ней NiO (геометрический фактор) и изменением электронного состояния катализатора в результате различного распределения NiO при разных его концентрациях. Подробнее эти вопросы рассматриваются в сообщениях 2 и 3, посвященных проведенным нами рентгеноструктурным и магнитным определениям фазового состава и структуры описанных здесь катализаторов.

Из приведенных выше данных видно, что дегидрогенизация i-C_3H_7OH идет в заметной степени лишь на катализаторах, концентрация NiO в которых превышает 40 *мол.%*. В табл. 4 для этих катализаторов приведены коэффициенты избирательности, представляющие величину отношения C_3H_6 :

$C_3H_6 + H_2$, т. е. долю реакции дегидратации в суммарном превращении i-C_3H_7OH. Табл. 4 показывает, что с повышением температуры разложения C_3H_7OH $K_и$ увеличивается, т. е., что при этом дегидрогенизация ускоряется в меньшей степени, чем дегидратация.

Сопоставляя коэффициенты избирательности катализаторов, прокаленных при 400°, с $K_и$ NiO, также прокаленной при 400°, следует отметить, что для смешанных катализаторов $K_и \gg K_и$ NiO. В исследованном случае смешанного катализатора данные по избирательности действия проливают свет на фазовый состав и его изменения с увеличением содержания NiO. Начиная от Al_2O_3 и до содержания NiO ~ 40 мол. %, $K_и$ не изменяется и остается равным единице. Это указывает на отсутствие в них свободной NiO, так как она дегидрирует спирт и ее $K_и$ равен нулю; эти катализаторы должны быть однофазными системами. В катализаторе с 40 мол. %, слабо дегидрировавшем спирт, можно ожидать присутствия свободной NiO в результате неполной гомогенизации в течение сравнительно небольшого времени термической обработки. При дальнейшем увеличении добавки NiO, как показал анализ, ее молярная доля превышала таковую Al_2O_3 и этому соответствовало изменение $K_и$. Это изменение избирательности действия связано, следовательно, с появлением второй фазы в катализаторах — фазы NiO, что удалось подтвердить рентгенографически. Следует отметить, что химический признак — изменение $K_и$ — является важным критерием для суждения о фазовом составе катализаторов, в особенности в тех случаях, когда физические методы определения не дают надежных данных, как это имело место в работе [1] и в нашей работе при рентгенографировании катализатора с 40,5 мол. % NiO.

Процессом, приводящим к гомогенизации катализатора уже при 400° и к отсутствию свободной NiO до определенного предела ее содержания, может быть образование шпинели или ее твердого раствора в Al_2O_3, также имеющей шпинельную решетку. Этому не противоречит то, что шпинели образуются из окисей при высоких температурах [11]: топохимическая реакция в совместно осажденных катализаторах может происходить на стадии обезвоживания при значительно более низких температурах и представлять межмолекулярную дегидратацию $Ni(OH)_2$ и AlOOH или $Al(OH)_3$.

Существенное подтверждение изложенной точки зрения дают результаты опытов, проведенных нами с эквимолекулярной смесью готовых NiO и Al_2O_3, отдельные порции которой прогревались по 12 час. при 260, 300, 400 и 750°. Разложение i-C_3H_7OH при 260° на них протекало соответственно на 48, 58, 60 и 36%, а $K_и$ резко возрастал с температурой прокаливания и равнялся соответственно 0,44; 0,76; 0,79 и 0,91. Это указывает на связывание NiO, возрастающее с повышением температуры прокаливания. Отметим, что $K_и$ прокаленной при 750° смеси одинаков с $K_и$ совместно осажденного катализатора, содержащего 40,5% NiO.

Как известно, восстановление NiO при приготовлении смешанного Ni — Al_2O_3-катализатора идет легко и полностью уже при 300—320°. Иная картина была в случае NiO — Al_2O_3, подвергавшихся термической обработке: катализаторы, содержащие до 15 мол.% NiO, совершенно не восстанавливались даже при 360° за 80—100 час.; катализаторы с большим содержанием NiO либо совсем не восстанавливались, либо на поверхности их зерна образовывался тонкий слой металла, как это было с катализатором состава 68,5 Al_2O_3 — 31,5 NiO при 350 и 425° и 30-часовом восстановлении. Образование металла, заметное по характерному изменению цвета катализаторов (не изменившемуся внутри зерна), контролировалось по дегидрогенизации циклогексана. Наши опыты со всей очевидностью показали затрудненность восстановления никеля в прокаленных при 400—750° катализаторах: мы полагаем, что это объясняется более прочной, чем в NiO, связью атома никеля в шпинели.

Подсчет энергии активации дегидратации дал следующие результаты

индекс при ε указывает температуру прокаливания катализатора): а Al_2O_3 $\varepsilon_{400}=18$ и $\varepsilon_{750}=13$ *ккал/мол.* При переходе к смешанным катализаторам ε сохраняется для данной температуры прокаливания почти постоянной до содержания $NiO \sim 40$ *мол.%*, а именно $\varepsilon_{400}=23$, $\varepsilon_{600-750}=20$ *ккал/мол* (в среднем), что указывает на одинаковую природу активных центров в этих катализаторах и на одиковый их фазовый состав. В случае катализаторов, содержащих 51,5 и 59 *мол.%* NiO, ε_{400} оказалась равной 30 и $\varepsilon_{600-750}$ 27—28 *ккал/мол.* Эти данные показывают, что изменение фазового состава и избирательности действия сопровождается увеличением ε.

Таким образом, все проведенные в настоящей работе определения указывают на то, что при совместном осаждении образование шпинели в NiO — Al_2O_3-катализаторах возможно уже при столь низких температурах, как 400°.

ВЫВОДЫ

1. На основании изучения удельной активности Al_2O_3—NiO-катализаторов, прокаленных при 400—750°, в реакции разложения i-C_3H_7OH обнаружен оптимум активности по составу в области содержания 5—15 *мол.%* NiO.

2. Установлено, что избирательность действия изученных катализаторов зависит от состава: в широком интервале концентраций NiO в них имеет место только дегидратация, что указывает на отсутствие свободной NiO. Дегидрогенизационная способность появляется лишь у катализаторов с большим содержанием NiO и свидетельствует об образовании фазы свободной NiO.

3. Показано, что в совместно осажденных NiO — Al_2O_3-катализаторах образование шпинели $NiAl_2O_4$ возможно уже при 400° в результате межмолекулярной дегидратации гидроокисей.

4. Охарактеризованы изменения величин удельной поверхности этих катализаторов, происходящие в интервале температур 400—900°.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
25. II. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. W. O. Milligan, L. Merten, J. Phys. Chem. **50**, 465 (1946).
2. F. N. Hill, P. W. Selwood, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2522 (1949).
3. W. O. Milligan, J. T. Richardson, J. Phys. Chem. **59**, 9 (1955).
4. Н. Д. Зелинский и В. И. Комаревский, Chem. Ber. **57**, 667 (1924).
5. А. М. Рубинштейн, Изв. АН СССР, Отд. мат. естеств. н. **1940**, 135, 144; Ж. физ. хим. **13**, 1271 (1939); **14**, 1208 (1940).
6. А. М. Рубинштейн, А. А. Слинкин и В. А. Афанасьев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1957**, 32.
7. А. М. Рубинштейн, А. А. Дулов, С. Г. Куликов и Н. А. Прибыткова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1956**, 569.
8. F. Frary, Industr. and Engng Chem, **38**, 129 (1946).
9. H. C. Stumpf, A. S. Russell, Industr. and Engng. Chem. **42**, 1938 (1950); A. S. Russell, N. Cochran, там же, 1336.
10. H. Thibon, A. Charrier, R. Tertian, Bull. Soc. Chim. France **18**, 384 (1951); M. Prettre, B. Jmelik, Angew. Chem. **65**, 549 (1953); O. Glemser, G. Rieck, там же **67**, 652 (1955).
11. И. П. Будников и А. С. Бережной, Успехи химии **17**, 585 (1948).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 7

Г. В. БЫКОВ

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ π-ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ И МЕЖАТОМНЫХ РАССТОЯНИЯХ

СООБЩЕНИЕ 4. РАСЧЕТНЫЕ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ

За пять лет, прошедших со времени наших первых сообщений на эту тему, накопилось много новых экспериментальных данных по межатомным расстояниям. Наиболее ценная информация была получена при помощи спектроскопических методов исследования и особенно методами микроволновой спектроскопии (радиоспектроскопии) газов, хотя они применимы лишь к относительно простым полярным молекулам. Благодаря усовершенствованию методики значительно повысилась точность электронографических исследований. Много новых веществ было изучено при помощи рентгенографии, но, как известно, этот метод не пригоден для фиксирования атомов водорода, а, кроме того, выясняется, что вообще определение межатомных расстояний в твердых веществах дает несколько заниженные значения по сравнению с длинами связей в свободных молекулах. Другие методы изучения межатомных расстояний, например нейтронографический, еще не получили достаточного развития. Спектроскопическими методами межатомные расстояния определяются с абсолютными ошибками, которые ближе к 0,001*, чем к 0,01, а электроно- и рентгенографическими — с абсолютными ошибками, большей частью от 0,01 до 0,03.

Со времени наших первых расчетов π-электронных зарядов связей появились другие возможности для их вычисления, что позволяет провести сравнение [1, 2] результатов, полученных разными путями, и убедиться в их соответствии друг другу. Ныне уже нет необходимости приводить дополнительные доказательства в пользу гипотезы о нецелочисленности электронных зарядов связей и о возможности их расчета по данным физических методов исследования. Речь может идти только об усовершенствовании наших расчетов. Последнее необходимо не только для приведения их в соответствие с новыми экспериментальными данными, но и для успешной разработки всей проблемы электронных зарядов связей, частью которой является вопрос о зависимости межатомных расстояний от π-электронных зарядов связей.

Эта зависимость в общей форме может быть выражена [3] уравнением

$$l = L - \Delta^{\pi} A^{\pi}, \tag{1}$$

где l — длина данной связи; L — длина стандартной σ-связи; A^{π} — π-электронный заряд данной связи; Δ^{π} — удельное укорочение (стягивание) связи, производимое π-электронным зарядом, равным одному π-электрону. L и Δ^{π} — постоянные, зависящие от того, какими элементами образованы связи, а иногда (связь С — С) и от типа связи. Таким образом, уравнению (1) отвечает ряд производных уравнений, отличающихся друг от друга

* Везде межатомные расстояния даны в ангстремах, а электронные заряды связей — в электронах.

начениями постоянных. Настоящее сообщение посвящено расчету этих остоянных, а в следующем мы рассмотрим π-электронные заряды связей, стречающихся в органических соединениях.

Связи С — С. В качестве стандартной длины связи С — С примем е длину в алмазе $L_{C-C} = 1{,}542$. Для расчетов Δ^{π} нам понадобятся данные абл. 1.

Таблица 1

Длины и электронные заряды связей С—С в углеводородах

Соединение	l *		σ ***	π ***
Ацетилен	1,208	[4]	2,554	2,554 (2,27)****
Этилен	1,330**	[5]	2,256	1,364 (1,42)
Аллен	1,309	[6]	2,363	1,500
Бензол	1,397	[7]	1,910	0,952 (0,95)

* Следует проводить различие между гипотетическими равновесными межатомными (междуядерными) расстояниями (в ацетилене 1,201 [4]), одинаковыми для всех изотопических разновидностей данного соединения, и усредненными межатомными расстояниями. В огромном большинстве случаев определяют межатомные расстояния второго вида, которыми мы и будем пользоваться в наших расчетах. Разница между обоими видами межатомных расстояний обычно не превышает 0,5%.

** По соображениям, о которых будет идти речь в следующем сообщении, мы берем это значение длины связи С—С в этилене, а не принятое в литературе 1,353 [8].

*** σ- и π-электронные заряды рассчитаны автором из теплот образования и частот [2, 9].

**** В скобках приведены для сравнения π-электронные заряды соответствующих связей, рассчитанные первоначально из межатомных расстояний с невысокой точностью [3].

Подставив в уравнение (1) данные для связи С$\equiv$С в ацетилене, найдем $\Delta^{\pi}_{C\equiv C} = 0{,}131$ Å/e.

Строго говоря, мы должны были бы учитывать влияние на длину связи С — С и ее σ-электронного заряда, если он отличается по величине от двух электронов. В наших ранних работах мы пренебрегли этим влиянием. Ныне можно показать, что для этого имеются оправдания Чтобы оценить укорочение связей С — С, вызываемое σ-электронными зарядами A^{σ}, допустим, что оно пропорционально величине $(A^{\sigma} - 2)$. Тогда общее укорочение связи С — С можно выразить уравнением

$$L - l = \Delta^{\sigma}(A^{\sigma} - 2) + \Delta^{\pi}A^{\pi}. \qquad (2)$$

Используя данные табл. 1 для этилена, аллена и бензола, можно получить три уравнения с двумя неизвестными Δ^{σ} и Δ^{π}. Решая их попарно, найдем, что в среднем $\Delta^{\sigma} = 0{,}006$, а $\Delta^{\pi} = 0{,}154$.

Отсюда следует два важных вывода: 1) влияние σ-электронных зарядов связей С — С на укорочение межатомных расстояний, учитывая еще, что $(A^{\sigma} - 2) \leqslant 0{,}55\ \sigma$, настолько незначительно, что им можно пренебрегать; 2) Δ^{π}_{CC} для связи С$\equiv$С в ацетилене, с одной стороны, и для связей С$=$С в этилене и аллене и С $\doteq$ С в бензоле, с другой стороны, численно различны. Поскольку мы пренебрегаем влиянием σ-электронных зарядов на длину связей, $\Delta^{\pi}_{C=C}$ можно вычислить непосредственно, подставляя в (1) L_{CC} и соответствующие значения A^{π} из табл. 1. Получим $\Delta^{\pi}_{C=C} = 0{,}1554$ (этилен), 0,1550 (аллен) и 0,1523 (бензол) или в среднем опять-таки $\Delta^{\pi}_{C=C} = 0{,}154$.

Естественно предположить, что связи $\equiv C - C$ в метилацетилене, $\equiv C - C \equiv$ в диацетилене и им аналогичные по своему удельному укорочению также будут отличаться от связей первых двух типов. Мы увидим, что это предположение отвечает действительности. Возникает далее вопрос, не будут ли Δ^{π}_{CC} для связей типа $\equiv C - C$ и типа $\equiv C - C \equiv$ отличаться друг от друга. Однако то обстоятельство, что укорочение как этих связей, так и связей $= C - C =$ в бутадиене или $C_{ар} - C_{ар}$ в дифениле в одинаковой степени пропорционально числу π-электронов при образующих связь атомах, независимо от того, по обе стороны или только по одну находятся атомы-доноры π-электронов [10], говорит за правомерность объединения всех этих связей в одну группу с характерным для них $\Delta^{\pi}_{\dot{C}C}$.

Ввиду отсутствия надежных экспериментальных данных о связях $C - C$ в диметилацетилене, для вычисления Δ^{π}_{C-C} приходится исходить из межатомных расстояний в CH_3CN, где $l_{CC} = 1,458$ и $l_{CN} = 1,157$ [11]. Согласно (1), $\Delta^{\pi}_{CC} = (L_{CC} - l_{CC}) / A^{\pi}_{CC}$. Очевидно, что $A^{\pi}_{CC} = 4 - A^{\pi}_{CN}$, а $A^{\pi}_{CN} = (L_{CN} - l_{CN}) / \Delta^{\pi}_{CN}$. Значения L_{CN} и Δ^{π}_{CN} даны далее; воспользовавшись ими, получим $\Delta^{\pi}_{C-C} = 0,126$ *.

Связь C — H. В CH_4 $L_{CH} = 1,093$ [13]. В ацетилене $l_{CC} = 1,058$ [4] и $A^{\pi}_{CH} = 0,723\pi$ [2]. Отсюда $\Delta^{\pi}_{CH} = (L_{CH} - l_{CH}) / A^{\pi}_{CH} = 0,048$.

Связь C—N. В CH_3NH_2 $L_{CN} = 1,474$ [14]. В HCN $l_{CH} = 1,061$ и $l_{CN} = 1,157$ [15]. Тогда $A^{\pi}_{CH} = (L_{CH} - l_{CH}) / \Delta^{\pi}_{CH} = 0,667\pi$; $A^{\pi}_{CN} = 4 - A^{\pi}_{CH} = 3,333\pi$ и $\Delta^{\pi}_{CN} = (L_{CH} - l_{CN}) / A^{\pi}_{CN} = 0,095$. Экспериментальных данных недостаточно, чтобы мы могли провести дифференциацию между $\Delta^{\pi}_{C\equiv N}$, $\Delta^{\pi}_{C=N}$ и Δ^{π}_{C-N} так, как это было сделано для связей $C - C$. Кроме того, вычисление Δ^{π}_{C-N} и Δ^{π}_{C-N}, по-видимому, и не так просто вследствие увеличения в этих связях π-электронного облака за счет «свободной» пары электронов атома азота.

Связи C — O и C — S. В CH_3OH $L_{CO} = 1,428$ [16], в CH_3SH $L_{CS} = 1,818$ [17]. В CO_2 $l_{CO} = 1,162$ [18] и в CS_2 $l_{CS} = 1,554$ [19]; в обоих этих соединениях на каждую связь приходится два π-электрона. Поэтому $\Delta^{\pi}_{CO} = (L_{CO} - l_{CO}) / 2 = 0,133$ и $\Delta^{\pi}_{CS} = 0,132$. Возможно, что значения Δ^{π} для связей $C = O$ и $C = S$, с одной стороны, и для связей $C - O$ и $C - S$, с другой, должны несколько отличаться друг от друга, но проверить это предположение расчетом пока нельзя.

Связи C — F, C — Cl, C — Br и C — J. В CH_3F $L_{CF} = 1,385$ [20]. Так как неизвестны ни фторацетилен, ни фтористый циан, то для расчета Δ^{π}_{CF} мы воспользуемся данными для фторангидрида муравьиной кислоты HCOF, где найдено электронографическим методом $l_{CF} = 1,351 \pm 0,013$ и $l_{CO} = 1,192 \pm 0,011$ [21]. Вряд ли можно допустить, что π-электронный заряд связи $C - H$ в этом соединении больше, чем в бензоле, где найдено $A^{\pi}_{CH} = 0,048\pi$ [9]. Приняв в HCOF $A^{\pi}_{CH} = 0,05\pi$, мы в дальнейших расчетах допустим ошибку не бóльшую, чем ошибка, вызванная неточностью в определении длины связей $C - F$ и $C - O$. A^{π}_{CO} легко рассчитать по уравнению (1); тогда $A^{\pi}_{CF} = 2 - (A^{\pi}_{CH} + A^{\pi}_{CO})$ и $\Delta^{\pi}_{CF} = (L_{CF} - l_{CF}) / A^{\pi}_{CF} = 0,189$. Конечно, все расчеты A^{π} и l связей $C - F$ могут иметь лишь оценочный характер.

---

* В предыдущем сообщении [1] мы указывали на уравнение Шерра для связей $C - C$, которое отличается от нашего лишь тем, что в нем $L_{CC} = 1,525$ и $\Delta^{\pi}_{CC} = 0,1398$. В другой работе (более поздней по времени написания) Шерр [12] предложил уравнение, в котором $L_{CC} = 1,54$ и $\Delta^{\pi}_{CC} = 0,1385$; он ограничивается одним уравнением для связей $C = C$, $C_{ар} \doteq C_{ар}$ и $C - C$, но Δ^{π}_{CC} в его уравнении очень близко к полусумме $\Delta^{\pi}_{C=C}$ и Δ^{π}_{C-C} в наших уравнениях.

В соответствующих соединениях CH_3X [22] $L_{CCl} = 1{,}782$, $L_{CBr} = 1{,}938$ и $L_{CJ} = 2{,}140$. Существует две возможности для расчета Δ^{π}_{CCl}. Можно взять межатомные расстояния в дихлорацетилене $l_{CC} = 1{,}195$ и $l_{CCl} = 1{,}640$, которыми мы пользовались раньше [23], или в ClCN $l_{CCl} = 1{,}629$ и $l_{CN} = 1{,}163$ [22]. В обоих случаях $\Delta^{\pi}_{CCl} = 0{,}210$. В BrCN [22] $l_{CBr} = 1{,}790$ и $l_{CN} = 1{,}159$, а в JCN [22] $l_{CJ} = 1{,}995$ и $l_{CN} = 1{,}159$, откуда $\Delta^{\pi}_{CBr} = 0{,}188$ и $\Delta^{\pi}_{CJ} = 0{,}185$.

Таблица 2

Длины стандартных σ-связей и удельные укорочения

Связь	L	Δ^{π}	Δ^{π} [23] *	$\pm\varepsilon_{A^{\pi}}$
C≡C	0,542	0,131	0,149	0,08
C=C		0,154		0,06
C—C		0,126		0,08
C—H	1,093	0,048	0,042	0,21
C—N	1,474	0,095	0,10	0,11
C—O	1,427	0,133	0,15	0,08
C—S	1,818	0,132	—	0,08
C—F	1,385	0,189	—	0,05
C—Cl	1,782	0,210	0,166	0,05
C—Br	1,938	0,188	0,16	0,05
C—J	2,140	0,185	0,13	0,05
N—N	1,46	0,090	0,09	0,11
N—O	1,37	0,078	0,08	0,13

* В этой графе приведены для сравнения значения Δ^{π}, рассчитанные автором ранее [23], исходя из старых данных по межатомным расстояниям.

Связи N — N и N — O. Мы должны принять [23] для этих связей не очень надежные значения $L_{NN} = 1{,}46$ и $L_{NO} = 1{,}37$. Для расчета Δ^{π}_{NN} воспользуемся связью N≡N в молекуле азота $l_{NN} = 1{,}100$ [24], в образовании которой принимают участие четыре π-электрона. Тогда $\Delta^{\pi}_{NN} = (1{,}46 - 1{,}100)/4 = 0{,}090$. В азотистоводородной кислоте HNN′N″ $l_{NN'} = 1{,}240$ и $l_{N'N''} = 1{,}134$ [25]. Отсюда $A^{\pi}_{NN'} + A^{\pi}_{N'N''} = 2{,}444 + 3{,}622 = 6{,}066$ π, т. е. три атома представляют 6 π-электронов, очевидно, N — один электрон, N″ — два и средний N′ — три электрона. Аналогично построена и закись азота ONN, в которой кислород играет роль группы HN азотистоводородной кислоты. В закиси азота $l_{NO} = 1{,}191$ и $l_{NN} = 1{,}126$ [22]. Отсюда $A^{\pi}_{NN} = (L_{NN} - l_{NN}) / \Delta^{\pi}_{NN} = 3{,}711\,\pi$; $A^{\pi}_{NO} = 6 - A^{\pi}_{NN} = 2{,}289\,\pi$; $\Delta^{\pi}_{NO} = (L_{NO} - l_{NO}) / A^{\pi}_{NO} = 0{,}078$.

В табл. 2 подытожены результаты наших расчетов. Подставляя приведенные в ней значения L и Δ^{π} в уравнение (1), получим производные уравнения для расчета π-электронных зарядов связей в органических соединениях. Точность этих вычислений будет зависеть от надежности входящих в них значений L, Δ^{π} и l. Не входя в подробный анализ, можно в общем сказать, что за исключением связи C — F, неточности в определении L и Δ^{π} будут оказывать влияние на точность результатов расчета π-электронных зарядов связей меньшее, чем неточность в l, если последняя определена с абсолютной ошибкой $\pm 0{,}01$ или больше. Так как неточность большинства данных по межатомным расстояниям именно такого порядка, мы приводим в последнем столбце таблицы значения $\varepsilon_{A^{\pi}}$ — абсолютных ошибок в определении π-электронного заряда, соответствующих ошибкам в определении длины связи $\varepsilon_l = \pm 0{,}01$.

Наши уравнения хотя и приложимы к основной массе данных по межатомным расстояниям, все же применимы не во всех случаях без исключения. Мы уже говорили, что при определении межатомных расстояний

в твердых веществах получаются относительно более низкие значения, чем при определении в газовой фазе. Очевидно, что для уточнения наших расчетов в соответствующие уравнения надо вносить в таких случаях некоторые поправки (см. следующее сообщение). Известно на примере галогенметанов, что по мере накопления в молекуле атомов галогена все межатомные расстояния сокращаются. И здесь необходима какая-то поправка при расчете соединений типа тетрагалогенэтилена или фосгена. Так как, однако, закономерности этого явления еще не ясны, нельзя пока и предложить рационального рецепта для ее нахождения. Кроме того, область применения предложенных уравнений ограничена и в другом отношении. Как бы ни было мало влияние σ-электронных зарядов связей на межатомные расстояния, но с уменьшением величины π-электронных зарядов это влияние будет относительно возрастать. Так, например, по нашему расчету [9] в бензоле $A^{\pi}_{\mathrm{CH}} = 0{,}048\,\pi$, что дает $l_{\mathrm{CH}} = L_{\mathrm{CH}} - \Delta^{\pi}_{\mathrm{CH}} A^{\pi}_{\mathrm{CH}} = 1{,}091$, тогда как найдено [7] $l_{\mathrm{CH}} = 1{,}084 \pm 0{,}005$, что соответствует π-электронному заряду $A^{\pi}_{\mathrm{CH}} = 0{,}19 \pm 0{,}10\,\pi$. Очевидно, что при $A^{\pi}_{\mathrm{CH}} \sim 0{,}1\,\pi$ и ниже уравнение (1) для связей С — Н уже не может считаться надежным.

ВЫВОДЫ

1. Рассчитаны постоянные в полуэмпирических уравнениях, выражающих зависимость межатомных расстояний от π-электронных зарядов связей в органических соединениях.

2. На примере связей С — С показано относительно малое влияние изменений в σ-электронном заряде на межатомные расстояния.

3. Отмечена возможность для атома азота выступать в качестве донора трех π-электронов.

Институт истории естествознания и техники
Академии наук СССР

Поступило
27. X. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Быков, Изв. АН СССР, Отд. хим н. 1956, 531.
2. Г. В. Быков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 1435.
3. Г. В. Быков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1951, 823.
4. B. D. Saksena, J. Chem. Phys. 20, 95 (1952).
5. E. H. Eyster, J. Chem. Phys. 6, 580 (1938).
6. B. P. Stoicheff, Canad. J. Phys. 33, 811 (1955).
7. A. Langseth, B. P. Stoicheff, Canad. J. Phys. 34, 350 (1956).
8. W. S. Gallaway, E. F. Barker, J. Chem. Phys. 10, 88 (1942).
9. Г. В. Быков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 235.
10. Г. В. Быков, Сб. «Состояние теории химического строения в органической химии», Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 390.
11. L. F. Thomas, E. I. Sherrard, J. Sheridan, Trans. Faraday Soc. 51, 619 (1955).
12. C. W. Scherr, J. Chem. Phys. 21, 1413 (1953).
13. B. P. Stoicheff, C. Cumming, C. E. St. John, H. L. Welsh, J. Chem. Phys. 20, 498 (1952).
14. T. Itoh, J. Phys. Soc. Japan 11, 264 (1956).
15. J. W. Simmons, W. E. Anderson, W. Gordy, Phys. Rev. 77, 77 (1950).
16. J. D. Swalen, J. Chem. Phys. 23, 1739 (1955).
17. R. W. Kilb, J. Chem. Phys. 23, 1736 (1955).
18. G. Herzberg, L. Herzberg, J. Opt. Soc. America 43, 1037 (1953).
19. P. W. Allen, L. E. Sutton, Acta crystallogr. 3, 46 (1950).
20. F. A. Andersen, B. Bak, S. Brodersen, J. Chem. Phys. 24, 989 (1956).
21. M. E. Jones, K. Hedberg, V. Schomaker, J. Amer. Chem. Soc. 77, 5278 (1955).
22. В. Горди, В. Смит и Р. Трамбаруло, Радиоспектроскопия, перев. с англ., Гостехтеоретиздат, М., 1955 (приложение, табл. 9).
23. Г. В. Быков, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1952, 367.
24. B. P. Stoicheff, Canad. J. Phys. 32, 630 (1954).
25. E. Amble, B. P. Dailey, J. Chem. Phys. 18, 1422 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 7

Г. В. БЫКОВ

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ π-ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ И МЕЖАТОМНЫХ РАССТОЯНИЯХ

СООБЩЕНИЕ 5. π-ЭЛЕКТРОННЫЕ ЗАРЯДЫ СВЯЗЕЙ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Применение предложенных в предыдущем сообщении [1] уравнений для расчета π-электронных зарядов связей и межатомных расстояний не требует пояснений. Поэтому мы рассмотрим лишь несколько принципиально важных примеров приложения этих уравнений для суждения о строении молекул, а затем дадим сводку π-электронных зарядов связей, типичных для органических соединений, и обсудим различные гипотезы, выдвинутые для объяснения закономерностей в межатомных расстояниях.

Межатомные расстояния в аллене и этилене. Вначале в аллене было найдено: $l_{CC} = 1,330$ (все межатомные расстояния в ангстремах) и $l_{CH} = 1,087$ [2]. Недавно были получены новые данные: $l_{CC} = 1,30 \pm 0,005$ и $l_{CH} = 1,08$ [3]. Что касается длины связи С — С, то ее последнее значение было подтверждено и уточнено Стойчевым [4], который нашел $l_{CC} = 1,309 \pm 0,001$. Для вычисления l_{CH} и $\angle$HCH у Стойчева имеется только одно уравнение, и потому он принимает $l_{CH} = 1,07 \pm 0,01$. Исходя из данных Стойчева для связи С—С, можно рассчитать l_{CH} следующим образом: по уравнению

$$l_{CC} = 1,542 - 0,154\, A^{\pi}_{CC} \quad (1)$$

находим $A^{\pi}_{CC} = 1,513\,\pi$. Так как в аллене $2A^{\pi}_{CC} + 4A^{\pi}_{CH} = 4$ π-электронам, то $A^{\pi}_{CH} = 0,243\,\pi$, отсюда по уравнению

$$l_{CH} = 1,093 - 0,048\, A^{\pi}_{CC} \quad (2)$$

получим $l_{CH} = 1,081$, что находится в хорошем соответствии с одним из трех приведенных выше значений.

В этилене было найдено спектроскопическим методом $l_{CC} = 1,330$ и $l_{CH} = 1,087$ [2], а позднее $l_{CC} = 1,353$ и $l_{CH} = 1,071$ [5], а также $l_{CC} = 1,344$ [4]. Нами из теплоты образования этилена и частоты симметричного колебания его связи С — Н были рассчитаны π-электронные заряды связей в этом соединении: $A^{\pi}_{CC} = 1,364\pi$ и $A^{\pi}_{CH} = 0,159\pi$ [6]. При расчете численного коэффициента при A^{π}_{CC} в уравнении (1) было использовано приведенное значение A^{π}_{CC} в этилене, а при независимом расчете из данных только для бензола и аллена по схеме, приведенной в предыдущем сообщении, мы получим значение коэффициента $0,1536 \pm 0,0014$. Тогда в этилене $l_{CC} = 1,542 - (0,1536 \pm 0,0014) \times 1,364 = 1,332 \pm 0,002$. Расчет по уравнению (2) дает $l_{CH} = 1,085$. Таким образом, наш расчет определенно говорит в пользу более раннего определения межатомных расстояний в этилене и почти в точности совпадает с данными Томпсона: $l_{CC} = 1,331$ и $l_{CH} = 1,085$ [7].

π-Электронные заряды связей в многоядерных ароматических углеводородах. Мы уже упоминали [1] о том, что рентгенографический метод

дает несколько заниженные значения межатомных расстояний. Хорошим примером может служить бензол. Спектроскопический метод дает в нем $l_{CC} = 1{,}397 \pm 0{,}001$ [8], а рентгенографический $\sim 1{,}392$ [9]. Эта разница ведет при расчете по уравнению (1) к разнице в 0,03 π-электрона, которая особенно может сказаться при вычислении суммарного π-электронного заряда связей С — С в многоядерных ароматических системах. Поэтому при расчете A^{π}_{CC} по рентгенографическим данным необходима некоторая поправка. Произведя расчеты удельного укорочения Δ^{π}_{CC} так, как мы делали в [1], но, пользуясь значением $l_{CC} = 1{,}392$ в бензоле, получим $\Delta^{\pi}_{CC} = 0{,}158$ и соответствующее уравнение

Таблица 1

Длины и π-электронные заряды связей С—С в многоядерных ароматических углеводородах

Соединение	Связь	l	$A^{\pi}(l)$	A^{π} [11]	$A^{\pi}(l)-A^{\pi}$ [11]
1	2	3	4	5	6
Антрацен	*A*	1,370	1,09	1,094 (1,07)	0,00
	B	1,423	0,75	0,777 (0,80)	—0,03
	C	1,396	0,92	0,867 (0,90)	+0,05
	D	1,436	0,67	0,603 (0,51)	+0,07
	E	1,408	0,85	0,921 (0,95)	—0,07
Трифенилен	*A*	1,47	0,46	0,575	—0,11
	B	1,435	0,68	0,683	0,00
	C	1,39	0,96	0,8 4	+0,12
	D	1,375	1,10	1,043	+0,06
	E	1,385	0,99	0,969	+0,02
Овален	*A*	1,404	0,87	0,867	0,00
	B	1,441	0,64	0,753	—0,11
	C	1,345	1,25	1,134	+0,12
	D	1,433	0,69	0,762	—0,07
	E	1,403	0,88	0,796	+0,08
	F	1,428	0,72	0,680	+0,01
	G	1,426	0,73	0,667	+0,05
	H	1,435	0,68	0,637	+0,04
	I	1,416	0,80	0,664	+0,14
	K	1,461	0,51	0,641	—0,13
	L	1,442	0,63	0,662	—0,03
	M	1,383	1,01	1,097	—0,09

$$l_{CC} = 1{,}542 - 0{,}158\,A^{\pi}_{CC}. \quad (3)$$

В третьей графе табл. 1 приведены межатомные расстояния, определенные экспериментально [10], в четвертой — наш расчет π-электронных зарядов связей, исходя из данных третьей графы, по уравнению (3), в пятой — значения π-электронных зарядов, по данным Шерра [11], и в той же графе в скобках — по данным Багдасарьяна [12]. Как видно из последней графы, показывающей разницу между нашими результатами и данными Шерра, она лишь в двух случаях превосходит абсолютную

ошибку $\varepsilon_A = \pm 0{,}12\pi$ расчета A^{π}, соответствующую абсолютной ошибке $\varepsilon_l = \pm 0{,}02$ экспериментальных значений l.

π-Электронные заряды связей, образованных азотом. Во втором сообщении этой серии [13] на основании расчета π-электронных зарядов в не-

Таблица 2

π-Электронные заряды связей в азотсодержащих органических соединениях

№	Соединение	Связь	l	Метод* и литературный источник	A^{π}
1	$H_3C—N=C$	C=N	1,167	С [14]	3,23
		C—N	1,427		0,49
2	$HN=C=O$	C=N	1,207	С [15]	2,81
		C=O	1,1 1		1,92
3	$HN=C=S$	C=N	1,216	С [16]	2,72
		C=S	1,561		1,95
4	$H_3C—N=C=S$	C=N	1,22	С [17]	2,68
		C—N	1,47		0,00
		C=S	1,56		1,95
5	$(CH_3SO_2)_2C=C=N—CH_3$	C=N	1,154	Р [18]	3,37
		C—N	1,426		0,51
		C=C	1,342		1,30
		=C—S	1,726		0,70
6	(кольцо) N	$C_{ар}\!\doteq\!N_{ар}$	1,340	С [19]	1,41
		$C_2\!\doteq\!C_3$	1,390		0,96
7	(кольцо) N, H_3C, CH_3, H_3C, CH_3, N	$C_{ар}\!\doteq\!N_{ар}$	1,31	Р [20]	1,73
		$C_{ар}\!\doteq\!C_{ар}$	1,44		0,66
		$C_{ар}—C$	1,50		0,33
8	(кольцо) N, N, N	$C_{ар}\!\doteq\!N_{ар}$	1,319	Р [21]	1,63
9	CH_3CONH_2	C—N	1,36	Э [22]	1,20
		C=O	1,21		1,63
		C—C	1,53		
10	$(H_2N)_2C=O$	C—N	1,335	Р [23]	1,46
		C=O	1,262		1,24
11	$(CONH_2)_2$	C—N	1,315	Р [24]	1,67
12	$(CSNH_2)_2$	C—N	1,308 }	Р [25]	1,75 }
			1,285 }		1,99 }
13	$H_2N—C_6H_3(OH)—COOH$	$C_{ар}—N$	1,39	Р [26]	0,88
14	$H_2N—C_6H_2Cl_2—NO_2$	$C_{ар}—NH_2$	1,37	Р [27]	1,10
15	$C_6H_5—N=N—C_6H_5$	$C_{ар}—N$	1,41	Р [28]	0,78
		N=N	1,23		2,56
16	CHO—NH—NH—CHO	C—N	1,32	Р [29]	1,62
		N—N	1,38		0,89
		C=O	1,21		1,63

* С — спектроскопический, Р — рентгенографический и Э — электронографический метод определения.

которых азотсодержащих соединениях нами было высказано предположение * о том, что «свободные пары» электронов атомов азота, непосредственно соединенные с атомами донорами π-электронов, частично или целиком

* От двух предположений рабочего порядка, сделанных тогда же, а именно: о том, что π-электронные заряды в метилацетилене и аналогичных соединениях распространяются и на связи C — H метильной группы, и о том, что для соединений с кумулированными связями C = C необходима особая расчетная схема,— автор ныне отказывается.

участвуют в этих связях, пополняя их π-электронное облако. В пользу этого предположения можно привести новые данные (см. табл. 2).

Принимают, что в метилизоцианиде атомы азота и углерода дают в систему по одному π-электрону. Однако суммарный π-электронный заряд молекулы, согласно расчету из межатомных расстояний, почти на два π-электрона больше. Что это увеличение происходит за счет атома азота, а не углерода, можно заключить из трех следующих примеров (№ 2—4), где π-электронный заряд связей C = O и C = S имеет приблизительно нормальную величину, т. е. около двух π-электронов, тогда как π-электронный заряд связей C — N значительно больше. К этому типу соединений примыкает и следующее (№ 5). Если мы грубо оценим в нем долю π-электрона, которую вносит центральный атом углерода, соединенный с серой, в π-электронный заряд связи C=C, как 0,5 ± 0,5 π, то суммарный заряд этой связи и двух связей C — N должен равняться, казалось бы, 2,5 ± 0,5 π-электрона, а по расчету из межатомных расстояний 5,18 π. И хотя эту цифру следует считать несколько завышенной, так как межатомные расстояния были определены рентгенографическим методом, несомненно, что атом азота является донором не одного, а по меньшей мере двух π-электронов.

Как видно из следующих трех примеров (№ 6—8), атомы азота, входящие в гетероциклы, также являются донорами более чем одного π-электрона. Так, в триазине, согласно расчету, π-электронное облако образовано почти десятью электронами, т. е. на 4 электрона больше, чем по обычной валентной схеме. Примеры № 9—12 показывают, что группа NH_2 в амидах кислот также является донором π-электронов. Атомы азота представляют в этом случае систему около одного π-электрона. Высокое значение π-электронных зарядов связей C — N в соединениях, где группа NH_2 связана с ароматическим кольцом (следующие два примера), говорит о том же.

В азобензоле (№ 15) атомы азота, очевидно, также представляют систему более одного π-электрона. Особенно интересным примером может служить симм. диформилгидразин. Если считать, что донорами π-электронов являются только атомы углерода и кислорода, то суммарный π-электронный заряд связей в этом соединении должен был бы быть равен четырем π-электронам, в действительности же он почти вдвое больше, причем π-электронный заряд, предоставленный атомами азота, распространяется не только на связи C — N, но и на связь N — N, имеющую значительное укорочение, которого не было бы, если бы атомы азота сами не являлись бы донорами π-электронов.

π-Электронные заряды связей в органических соединениях. Электронные заряды аналогичных связей в органических соединениях колеблются в более или менее узких пределах. Можно заметить, что величина π-электронного заряда той связи больше, атомы которой соединены с элементами, обладающими меньшей электроотрицательностью. Поэтому наибольшим π-электронным зарядом обладает, например, связь C = C в этилене, а не в его производных, или связь C = O в формальдегиде, а не в кислотах и т. п. В табл. 3 мы суммируем результаты наших расчетов π-электронных зарядов связей в органических соединениях, исходя из имеющихся в литературе данных по межатомным расстояниям. Если приведены две цифры, то бóльшая, как правило, относится к простейшему водородному соединению, в которое входит данная связь.

О гипотезах, предложенных для объяснения закономерностей в межатомных расстояниях. Одно время большим распространением пользовалась резонансная схема, согласно которой, например, если связь «резонирует» между одинарной и двойной, то ее длина имеет значение, промежуточное между крайними значениями. Для «нерезонирующих» молекул необходимо привлекать дополнительные соображения, в частности по-

нятие о сверхсопряжении. Однако и при этом остаются трудности с объяснением длин связей, у которых только один атом является донором π-электронов, на что мы обращали внимание уже в первой статье этой серии [30]. Таким образом, теория резонанса неспособна с единой точки зрения дать даже качественное истолкование особенностей в межатомных расстояниях, что фактически признает и Уэланд в своей новой моногра-

Таблица 3

π-Электронные заряды связей в органических соединениях

Связь	A^{π}	Связь	A^{π}	Связь	A^{π}
—C≡C—	2,52—2,56	=C=O	1,95—2,1	≡C—Cl	0,69—0,73
=C=C=	1,8—2,0	>C=O	1,5—1,6	=C—Cl	0,4
=C=C<	1,4—1,5	=C—O—	0,2	$C_{ар}$—Cl	0,46
>C=C<	1,3—1,4	$C_{ар}$—O—	0,3	≡C—Br	0,77—0,79
$C_{ар}$⩸$C_{ар}$	0,95 (бензол) 0,5—1,3	=C=S	1,95	=C—Br	0,2—0,4
≡C—C≡	1,40	>C=S	1,2	$C_{ар}$—Br	0,41
≡C—C=	1,0	=C—S—	0,3	≡C—J	0,78
≡C—$C_{ар}$	1,0	$C_{ар}$—S—	?	=C—J	?
=C—C=	0,57—0,63	—C≡N	3,27—3,34	$C_{ар}$—J	?
=C—$C_{ар}$	0,67	=C=N—	2,7—3,4	=N≡N	3,7
$C_{ар}$—$C_{ар}$	0,43	:C=N—	3,23*	≡N=N—	2,4
≡C—C<	⩾0,67	>C=N—	1,94 (оксимы)	—N=N—	2,6
=C—C<	?	$C_{ар}$⩸$N_{ар}$	1,4—1,7	$N_{ар}$⩸$N_{ар}$	?
$C_{ар}$—C≡	0,06	=C—N<	1,2—1,7	>N—N<	⩽0,9 **
≡C—H	0,67—0,73	$C_{ар}$—N<	0,9—1,1	≡N=O	2,29 (изоцианаты)
>C—H	⩽0,16	>C—N=	⩽0,5	>N=O	1,9 (нитрогруппа)
$C_{ар}$—H	⩽0,05	=C—F	>0,2	—N=O	?
		$C_{ар}$—F	0,56	N=—O—	⩾0,1

* (Изоцианиды).
** См. № 2 в табл. 16.

фии [31]. Но и в трактовке «резонирующих» молекул легко обнаружить органический порок, как только от качественной формулировки, приведенной выше, делается переход к расчетам. Ведь всегда можно подобрать такие реальные или воображаемые связи с заданными характеристиками, усреднение которых в определенном процентном отношении даст длину данной связи, и найти процент ее «двоесвязности». Хюккель [32], критикуя предложенный для этого известный метод Паулинга, резонно спрашивает, зачем, собственно, с познавательной точки зрения, нам надо вычислять процент двоесвязности, который действительно не имеет определенного физического смысла. Таким образом, качественные «объяснения» теории резонанса представляют собой выражение на своем языке результатов эмпирических обобщений, а количественная трактовка носит мнимотеоретический характер.

Устанавливают соотношения между порядком связи и ее длиной. А так как порядок связи, в свою очередь, в какой-то степени находится в соответствии с электронной плотностью, имеется основание утверждать, что межатомные расстояния зависят от распределения электронной плот-

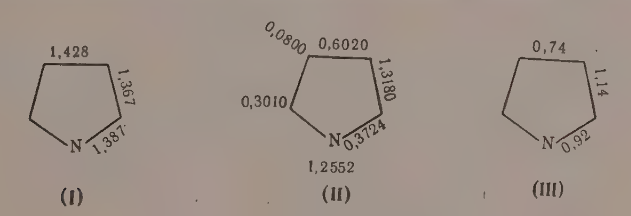
ности. Однако эта зависимость в теории порядков связей носит очень неопределенный характер, потому что порядок связи изменяется, смотря по методу его расчета, а к графическим способам установления зависимости между порядками и длинами связи можно предъявить те же упреки, что и к методу «двоесвязностей». Проведем сравнение с нашей теоретической схемой. Вместо довольно неясного понятия порядка связи мы пользуемся π-электронным зарядом связи — понятием, которое допускает только однозначное толкование. Между длиной связи и ее π-электронным зарядом установлена прямая и притом очень простая зависимость, вследствие чего нет необходимости ни в каком посреднике, вроде «порядка связи». Благодаря тому, что π-электронный заряд — величина аддитивная, мы имеем возможность чисто теоретического расчета межатомных расстояний, как это было показано в начале нашей статьи на примере связи С — Н в аллене.

Существует попытка истолкования закономерностей в межатомных расстояниях, основанная на предположении, что последние зависят от валентных состояний (гибридизация электронных облаков) связанных атомов. Однако, как это хорошо видно из теоретической схемы Татевского [33], в пользу этого предположения нельзя привести убедительных доводов. В самом деле, предложенная Татевским классификация связей в углеводородах, основанная на кратности и валентных состояниях атомов, их образующих, как мы заметили ранее [30], может служить предпосылкой к объяснению закономерностей в межатомных расстояниях, но не самим объяснением. Она никак не отвечает на вопрос о внутренней зависимости между длинами связей и валентными состояниями атомов, нет в ней и объяснения, почему наблюдаются колебания в свойствах связей, принадлежащих к одному и тому же подтипу, т. е. образованных одними и теми же атомами в одних и тех же валентных состояниях. В чем сущность взаимного влияния атомов, к которому приходится при этом апеллировать, с точки зрения валентных состояний атомов, никак не разъясняется. В отдельных случаях Татевский вынужден выйти за рамки своей феноменологической схемы, принимая дробные π-связи ($\frac{1}{2}$ π-связи в бензоле, $\frac{1}{3}$ π-связи в графите [33, стр. 103]) и допуская, правда в качестве гипотезы, которой он сам не пользуется, некоторую долю π-связи и для центральной связи С — С в бутадиене [33, стр. 101, 104]. Как показал Татевский, детальная классификация связей по типам и подтипам позволяет построить хорошие аддитивные схемы для расчета некоторых физико-химических свойств углеводородов, но в расчетах по этим схемам валентные состояния никак не фигурируют. Мне кажется, что эта классификация может найти себе теоретическое основание лишь в представлениях о дробных σ- и π-электронных зарядах связей.

Еще одна попытка объяснения закономерностей в межатомных расстояниях основана на предположении, что увеличение разницы в электроотрицательностях связанных атомов ведет к укорочению связи. Например, связь С — Н в ацетилене укорочена по сравнению с метановой связью потому, что электроотрицательность ацетиленового углерода выше, чем в алканах [34]. Пользуется широкой известностью уравнение Шомейкера и Стивенсона [35] $l_{XY} = r_X + r_Y - k|E_X - E_Y|$, которое применяется к σ-связям для вычисления их длины из ковалентных радиусов r и электроотрицательностей E (k — эмпирическая постоянная). Все же представление об электроотрицательностях в этом виде не могло быть использовано для широкого истолкования и расчета межатомных расстояний в непредельных соединениях. И это понятно, потому что длина связи определяется в первую очередь, как следует из нашей схемы, ее электронным зарядом. π-Электронные заряды могут быть рассчитаны, как мы показали [36], не только из межатомных расстояний, но и из электроотрицательностей атомов, однако на основе совершенно иных соображений.

се же следует допустить возможность влияния разности в электроотрицательности образующих связь атомов на ее длину. Поэтому в будущем, ожет быть, нашу теоретическую схему придется уточнять именно в этом аправлении.

Наконец надо указать на гипотезу, которая по идее более других приближается к нашей. Согласно этой гипотезе, межатомные расстояния тоже ависят от π-электронных зарядов связей, но последние составляют лишь асть общего π-электронного облака молекулы, а остальная часть распреелена по атомам. Этой гипотезы придерживается Бак [37], который поытался рассчитать из межатомных расстояний (по очень искусственной хеме) распределение π-электронных зарядов в молекулах пиридина, пиррола и фурана. Приведем в качестве примера межатомные расстояния) и π-электронные заряды в пирроле по данным Бака (II) и нашим (III).



(I) (II) (III)

Как видно, Бак тоже допускает частичное участие «свободной пары» лектронов азота в связях, которые он образует. Однако в случае углерода нет необходимости приписывать атомам π-электронные заряды. Это было бы неоправданным усложнением всей проблемы, тем боее излишним, что и без этого допущения можно получить (по нашей схеме) довлетворительные результаты при расчсте межатомных расстояний и аспределения π-электронных зарядов. Впрочем, то, что принимают за -электронные заряды атомов углерода, можно интерпретировать, наприер в пирроле, как π-электронные заряды связей C — H.

ВЫВОДЫ

1. Рассчитаны длины связей C — H в аллене и этилене и C — C в этиене.

2. Вычислены π-электронные заряды связей C — C в антрацене, трифеилене и оваленe. Проведена параллель с расчетом Шерра.

3. Показано, что когда атом азота образует связь с атомом-донором -электронов, свободная пара электронов почти всегда переходит целиком ли частично на связи, увеличивая их π-электронный заряд.

4. Приведена таблица π-электронных зарядов связей в органических оединениях.

5. Обсуждены различные гипотезы, предложенные для объяснения закономерностей в межатомных расстояниях.

Институт истории естествознания и техники
Академии наук СССР

Поступило
27. X. 1956

Примечание

После того, как это и предыдущее сообщения были направлены в печать, появились работы, прямо или косвенно подтверждающие расчетную, следовательно, и теоретическую схему автора.

1. Бартелл и Бонхем [38] предприняли новое, электронографическое исследование строения этилена; они дают две пары значений: $l_{CC} = 1{,}330 \pm 0{,}003$,

$l_{CH} = 1{,}074 \pm 0{,}005$ и $l_{CC} = 1{,}334$, $l_{CH} = 1{,}085$, тогда как, согласно нашему расчету (см. выше, стр. 827), $l_{CC} = 1{,}332 \pm 0{,}002$ и $l_{CH} = 1{,}085$.

2. Стойчев [39] нашел в бутатриене $H_2C'C''C'''C''''H_2$ $l_{C''C'''} = 1{,}284 \pm 0{,}006$; при этом им было принято, что так же, как и в аллене, $l_{C'C''} = l_{C'''C''''} = 1{,}309 \pm 0{,}003$. Предположение это равноценно тому, чтобы считать $A^{\pi}_{C''C'''} = 2\pi$. Так как атомы C″ и C‴ являются донорами двух π-электронов, для расчета длины этой связи надо применить [1] уравнение

$$l_{CC} = 1{,}542 - 0{,}131\, A^{\pi}_{CC},$$

подставляя в него $A^{\pi}_{CC} = 2\pi$, найдем $l_{CC} = 1{,}280$.

3. Уравнения, предложенные ранее автором для связей C — C (см. [30] и сноску [10] в предыдущем сообщении), были получены другим путем Шигориным [40].

Пользуясь уравнением (1), можно предвычислить длины связей C — C в ионах пентадиениле $C_5H_5^-$ и тропилии $C_7H_7^+$. В бензоле на связь C — H приходится 0,05 π-электрона [6]. Примем то же значение A^{π}_{CH} в обоих ионах, что для тропилия, очень вероятно, учитывая близость, почти совпадение, частот симметричных валентных колебаний связей C — H в нем и в бензоле [41]. В обоих ионах по шесть π-электронов. Следовательно, связь C — C в $C_5H_5^-$ имеет $A^{\pi}_{CC} = 1{,}150\,\pi$, а в $C_7H_7^+$ $A^{\pi}_{CC} = 0{,}807\,\pi$. Подставляя эти значения в (1), получаем в $C_5H_5^-$ $l_{CC} = 1{,}365$ и в $C_7H_7^+$ $l_{CC} = 1{,}418$.

Поступило
8.III. 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Быков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1958, 822.
2. E. H. Eyster, J. Chem. Phys. 6, 580 (1938).
3. J. Overend, H. W. Thompson, J. Opt. Soc. America 43, 1065 (1953).
4. B. P. Stoicheff, Canad. J. Phys. 33, 811 (1955).
5. W. S. Gallaway, E. F. Barker, J. Chem. Phys. 10, 88 (1942).
6. Г. В. Быков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 235.
7. H. W. Thompson, Trans. Faraday Soc. 35, 697 (1939).
8. A. Langseth, B. P. Stoicheff, Canad. J. Phys. 34, 350 (1956).
9. E. G. Cox, D. W. J. Cruickshank, J. A. S. Smith, Nature 175, 766 (1955).
10. J. M. Robertson, Organic Crystals and Molecules, N. Y., 1953.
11. C. W. Scherr, J. Chem. Phys. 21, 1582 (1953).
12. Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии 28, 1098 (1954).
13. Г. В. Быков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1952, 367.
14. M. Kessler, H. Ring, R. Trambarulo, W. Gordy, Phys. Rev. 79, 54 (1950).
15. L. H. Jones, J. N. Shoolery, R. G. Shulman, D. M. Yost, J. Chem. Phys. 18, 990 (1950).
16. G. C. Dousmanis, T. M. Sanders, C. H. Townes, H. J. Zeiger, J. Chem. Phys. 21, 1416 (1953).
17. C. J. Beard, B. P. Dailey, J. Amer. Chem. Soc. 71, 929 (1949).
18. P. J. Wheatley, Acta crystallogr. 7, 68 (1954).
19. B. Bak, L. Hansen, J. Rastrup-Andersen, J. Chem. Phys. 22, 2013 (1954).
20. D. T. Cromer, A. J. Ihde, H. L. Ritter, J. Amer. Chem. Soc. 73, 5587 (1951).
21. P. J. Wheatley, Acta crystallogr. 8, 224 (1955).
22. M. Kimura, M. Aoki, Bull. Chem. Soc. Japan 26, 429 (1953); Annual Rev. Phys. Chem. 5, 400 (1954).
23. P. Vaughan, J. Donohue, Acta crystallogr. 5, 530 (1952).
24. E. M. Ayerst, J. R. C. Duke, Acta crystallogr. 7, 588 (1954).
25. B. Long, P. Markey, P. J. Wheatley, Acta crystallogr. 7, 140 (1954).
26. F. Bertinotti, G. Giacomello, A. M. Liquori, Acta crystallogr. 7, 808 (1954).
27. Г. С. Жданов и Г. А. Гольдер, Ж. физ. химии 29, 1248 (1955).
28. J. J. de Lange, J. M. Robertson, I. Woodward, Proc. Roy Soc A 171, 398 (1939).
29. Y. Tomiie, C. H. Koo, J. Nitta, Acta crystallogr. 7, 646 (1954).

30. Г. В. Быков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1951, 823.
31. G. W. Wheland, Resonance in Organic Chemistry, N. Y, 1955, стр. 183, 186.
32. W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 2. Bd., 6/7. Aufl., Leipzig, 1954, стр. 450.
33. В. М. Татевский, Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах, Изд. МГУ, М., 1953.
34. В. Горди, В. Смит и Р. Трамбаруло, Радиоспектроскопия, пер. с англ., Гостехтеоретиздат, М., 1955, стр. 327.
35. V. Schomaker, D. P. Stevenson, J. Amer. Chem. Soc. 63, 37 (1941).
36. Г. В. Быков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 1435.
37. B. Bak, Acta chem. scand. 9, 1355 (1955).
38. L. S. Bartell, R. A. Bonham, J. Chem. Phys. 27, 1414 (1957).
39. B. P. Stoicheff, Canad. J. Phys. 35, 837 (1957).
40. Д. Н. Шигорин, Ж. физ. химии 30, 2753 (1956).
41. W. G. Fateley, B. Curnutte, E. R. Lippincott, J. Chem. Phys. 26, 1471 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1958, № 7

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Е. И. ВАСИЛЬЕВА и Р. Х. ФРЕЙДЛИНА

ω, ω′-ИМИНОДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И НЕКОТОРЫЕ ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Высшие дикарбоновые кислоты нормального строения находят широкое применение в практике в качестве исходных веществ для получения синтетических смол, волокна, пластификаторов, добавок к маслам и т. д. В последние годы все большее внимание привлекают к себе дикарбоновые кислоты, содержащие гетероатом (группу) в цепи, имеющие строение $A[(CH_2)_nCOOH]_2$, где A = S, O, SO_2, NH и др. В ряде случаев соединения этого типа, являясь более доступными, чем дикарбоновые кислоты с тем же числом углеродных атомов, могут служить их заменителями. Кроме того, введение гетероатома позволяет широко модифицировать свойства получаемых продуктов. В частности, исходя из легко доступных теперь ω-хлоркарбоновых кислот, получены соединения указанного типа, где A = S, S_2, SO, SO_2, S_2O_2, а n = 4, 6, 8 [1, 2]. Имеются патентные указания о возможности получения N-содержащих смол, исходя из производных β,β′-иминодипропионовой кислоты [3, 4].

В настоящей статье мы описываем синтез дикарбоновых кислот типа $A[(CH_2)_n COOH]_2$, где A = NH, n = 6, 8, 10 и их N- и O-производных. Из соединений этого типа в литературе описаны иминодиуксусная, β, β′-иминодипропионовая и ω, ω′-иминодиэнантовая кислоты [5]. Последняя кислота была получена из динитрила пимелиновой кислоты.

Как правило, иминодикарбоновые кислоты получаются взаимодействием аминокислот с галоидкарбоновыми кислотами или аммонолизом соответствующих галоидкислот водным аммиаком, поэтому ранее из-за недоступности ω-хлоркислот высшие ω, ω′-иминодикарбоновые кислоты были мало изучены. Синтез ω, ω′-иминодикарбоновых кислот мы осуществляли как взаимодействием ω-хлоркарбоновых кислот с аммиаком, так и взаимодействием ω-хлоркислот с ω-аминокислотами в присутствии небольшого избытка аммиака. ω-Хлоркарбоновые кислоты были получены гидролизом соответствующих α, α, α, ω-тетрахлоралканов азотной кислотой уд. веса 1,52 [6]. Реакции проводились при нагревании. При аммонолизе ω-хлоркарбоновых кислот наряду с иминокислотами были выделены и соответствующие ω-аминокислоты.

Иминодикарбоновые кислоты представляют собой трудно растворимые в воде и органических растворителях соединения; их очистка достигалась получением растворимых аммониевых солей с последующим гидролизом этих солей при кипячении и удалении аммиака. При проведении реакции между этиловым эфиром ω-хлорэнантовой кислоты и метиламином было получено N-метильное производное диэтилового эфира ω, ω′-иминодиэнантовой кислоты. Гидролиз этого эфира привел к N-метилзамещенной иминокислоте, уже растворимой в воде.

Получение производных иминодикарбоновых кислот представляет некоторые трудности, связанные с плохой растворимостью этих кислот и с их многофункциональностью, которая благоприятствует получению смеси продуктов. Так, попытка получить N-метилиминодиэнантовую кислоту при алкилировании иминокислоты диметилсульфатом привела к трудно разделяемой смеси продуктов. Из полученных ω, ω′-иминоди

карбоновых кислот были приготовлены обычным путем хлоргидраты диэтиловых эфиров.

Более подробно исследованы химические превращения ω, ω′-иминодиэнантовой кислоты; были получены следующие ее производные: диэтиловый эфир, N-ацетильное производное, N-метильное производное кислоты и ее эфира, моноэтиловый эфир моноамида, хлоргидрат диамида и хлоргидрат моноэтилового эфира N-метилиминодиэнантовой кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. ω, ω′-Иминодиэнантовая кислота

а) 20 *г* ω-хлорэнантовой кислоты и 100 *мл* 13%-ного водного раствора аммиака были нагреты в автоклаве в течение 3 час. при 100°. После полного удаления аммиака из реакционной смеси выпала ω, ω′-иминодиэнантовая кислота, которая отфильтрована и промыта водой; получено 6,1 *г* (37% от теорет.). После многократного растворения в аммиаке и осаждения при удалении аммиака получена иминокислота с т. пл. 215°

Найдено %: C 61,43; 61,67; H 10,08; 10,10; N 5,22; 5,33
$C_{14}H_{27}O_4N$. Вычислено %: C 61,50; H 9,95; N 5,12

Из фильтрата после отделения иминокислоты была получена ω-аминоэнантовая кислота, свободная от хлор-иона, в количестве 9,3 *г* (52%).

б) 10 *г* ω-хлорэнантовой кислоты и 8,8 *г* ω-аминоэнантовой кислоты в 100 *мл* 5%-ного аммиака были нагреты 2 часа при 100°. После операций, описанных выше, получено 3,7 *г* иминодиэнантовой кислоты (22%) и 9,65 *г* аминоэнантовой кислоты.

2. Хлоргидрат диэтилового эфира ω, ω′-иминодиэнантовой кислоты

Хлоргидрат был получен при пропускании сухого хлористого водорода в суспензию 10 *г* иминокислоты в 50 *мл* абсолютного этилового спирта в течение 2 час. при 60°. После удаления в вакууме спирта и добавления эфира получено 4,8 *г* (36%) хлоргидрата с т. пл. 148—150°; после перекристаллизации т. пл. 155—156° (из бензола)

Найдено %: C 59,26; 59,01; H 10,02; 10,01; Cl 9,52; 9,32
$C_{18}H_{36}O_4NCl$. Вычислено %: C 59,08; H 9,92; Cl 9,69

3. Диэтиловый эфир ω, ω′-иминодиэнантовой кислоты

Диэтиловый эфир получен при обработке хлоргидрата влажной окисью серебра с выходом 67%; т. кип. 177° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4528; d_4^{20} 0,9626; найдено *MR* 92,46; вычислено *MR* 92,23

Найдено %: C 65,29; 65,30; H 10,68; 10,55
$C_{18}H_{35}O_4N$. Вычислено %: C 65,61; H 10,70

4. Моноэтиловый эфир моноамида ω, ω′-иминодиэнантовой кислоты

При длительном стоянии диэтилового эфира с этиловым спиртом, насыщенным аммиаком, получен моноэтиловый эфир моноамида ω, ω′-иминодиэнантовой кислоты; т. пл. 83—84° (из бензола). Наряду с этим выделено небольшое количество диамида

Найдено %: N 8,92; 8,97
$C_{16}H_{32}O_3N_2$. Вычислено %: N 9,32

5. Хлоргидрат диамида ω, ω′-иминодиэнантовой кислоты

Хлоргидрат диамида получен, как описано в предыдущем опыте, из хлоргидрата диэтилового эфира с выходом 80%, т. пл. 205° (из этанола)

Найдено %: C 54,77; 54,88; H 9,83; 9,89
$C_{14}H_{30}O_2N_3Cl$. Вычислено %: C 54,61; H 9,82

6. N-ацетильное производное ω, ω′-иминодиэнантовой кислоты

16 *г* иминодиэнантовой кислоты кипятили с 50 *мл* уксусного ангидрида. После полного удаления избытка уксусного ангидрида и уксусной кислоты и перекристаллизации остатка из ацетона с эфиром получено 13,6 *г* (73%) ацетильного производного с т. пл. 67—69°. После повторной перекристаллизации из ацетона с эфиром т. пл. 73—74°

Найдено %: C 60,66; 60,52; H 9,25; 9,34; N 4,46; 3,96
$C_{16}H_{29}O_5N$. Вычислено %: C 60,92; H 9,27; N 4,44

7. N-метильное производное диэтилового эфира ω, ω′-иминодиэнантовой кислоты

Раствор 40 *г* этилового эфира ω-хлорэнантовой кислоты в 120 *мл* абсолютного бензола, содержащего 10 *г* метиламина, нагревали 3 часа в автоклаве при 130° (в бане). Бензольный раствор промыт водой, высушен сульфатом натрия; бензол отогнан, а остаток перегнан в вакууме. Получены две фракции: первая с т. кип. 87—120° (2,5 *мм*), из которой при стоянии выпали кристаллы, и вторая с т. кип. 175—187° (2,5 *мм*). Кристаллы отфильтрованы и промыты эфиром (3,45 *г*) т. пл. 75—80°. Жидкий фильтрат перегнан в вакууме. Выделено обратно 15,9 *г* исходного этилового эфира ω-хлорэнантовой кислоты с т. кип. 82—83° (2,5 *мм*); n_D^{20} 1,4435 и 4,4 *г* высококипящей фракции с т. кип. 180—183° (3 *мм*).

Высококипящие фракции объединены и разогнаны еще раз. Получено 8,6 *г* (25%) N-метильного призводного диэтилового эфира ω, ω′-иминодиэнантовой кислоты с т. кип. 176—177° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4520; d_4^{20} 0,9510; найдено *MR* 97,44; вычислено *MR* 97,19

Найдено %: C 66,43; 66,56; H 10,86; 10,80
$C_{19}H_{37}O_4N$. Вычислено %: C 66,43; H 10,86

Выделенные кристаллы после перекристаллизации из смеси спирта с эфиром представляли собой (2,9 *г*) хлоргидрат этилового эфира N-метил-ω-аминоэнантовой кислоты с т. пл. 108—109°

Найдено %: C 53,46; 53,62; H 9,88; 10,03; N 6,35; 6,35
$C_{10}H_{22}O_2NCl$. Вычислено %: C 53,87; H 9,95; N 6,29

8. N-метил-ω, ω′-иминодиэнантовая кислота

Получена гидролизом 3 *г* диэтилового эфира, 6%-ным раствором соляной кислоты. После отгонки соляной кислоты в вакууме осталось 4,2 *г* твердого остатка. 2,8 *г* этого вещества в 30 *мл* воды были пропущены через катионит СДВ-3 [7]. Смола отмыта водой от хлор-иона, а иминокислота элюирована 5%-ным раствором аммиака. Элюат упарен досуха, полутвердый остаток промыт ацетоном. Получено 1,3 *г* N-метил-ω,

ω′-иминодиэнантовой кислоты с т. пл. 115—120°. После двух перекристаллизаций из воды с ацетоном т. пл. 134°

Найдено %: C 62,06; 61,95; H 9,94; 9,99; N 4,68; 4,81
$C_{15}H_{29}O_4N$. Вычислено %: C 62,68: H 10,20; N 4,88

9. Хлоргидрат моноэтилового эфира N-метил-ω, ω′-иминодиэнантовой кислоты

Хлоргидрат получен при длительном стоянии масла, выпавшего при пропускании сухого хлористого водорода в эфирный раствор 1 *г* диэтилового эфира N-метильного производного иминодиэнантовой кислоты. Выпавшие кристаллы (0,92 *г*) отфильтрованы, промыты эфиром; т. пл. 78—82°. После двух перекристаллизаций из спирта с эфиром т. пл. 89—90°

Найдено %: C 57,93; 57,97; H 9,64; 9,53; N 4,08; 4,06
$C_{17}H_{34}O_4NCl$. Вычислено %: C 58,01; H 9,73; N 3,98

10. ω, ω′-Иминодипеларгоновая кислота

При аммонолизе 20 *г* ω-хлорпеларгоновой кислоты 150 *мл* 25%-ного аммиака при 100° в течение 1,5 час. получена с выходом 18% ω, ω′-иминодипеларгоновая кислота.

Выделение и очистка ω, ω′-иминодипеларгоновой кислоты были проведены, как описано в первом опыте. Температура плавления чистой иминокислоты 201—202°

Найдено %: C 65,09; 65,21; H 10,47; 10,54
$C_{18}H_{35}O_4N$. Вычислено %: C 65,61; H 10,70

Из фильтрата было выделено еще 11,9 *г* ω-аминопеларгоновой кислоты.

11. Хлоргидрат диэтилового эфира ω, ω′-иминодипеларгоновой кислоты

Хлоргидрат приготовлен, как описано в опыте 2, с выходом 84%, т. пл. 155—156° (из спирта с эфиром)

Найдено %: C 62,37; 62,32; H 10,46; 10,53; N 3,11; 3,28
$C_{22}H_{44}O_4NCl$. Вычислено %: C 62,60; H 10,51; N 3,32

12. ω, ω′-Иминодиундекановая кислота

Получена при аммонолизе 15 *г* ω-хлорундекановой кислоты 200 *мл* концентрированного NH_3 с выходом 32% (считая на сырой продукт). Выделение иминодиундекановой кислоты после полного удаления аммиака было проведено из горячего разбавленного раствора. Очистка аминокислоты проведена, как в опыте 1. Температура плавления чистой ω, ω′-иминодиундекановой кислоты 190—191°

Найдено %: C 68,30; 68,10; H 11,25; 11,22; N 3,65; 3,71
$C_{22}H_{43}O_4N$. Вычислено %: C 68,52; H 11,24; N 3,63

13. Хлоргидрат диэтилового эфира ω, ω′-иминодиундекановой кислоты

Получен с выходом 46%, как описано в опыте 2, т. пл. 157° (из спирта с эфиром)

Найдено %: C 65,56; 65,62; H 10,91; 10,90; N 2,87; 2,80
$C_{26}H_{52}O_4NCl$. Вычислено %: C 65,31; H 10,96; N 2,93

ВЫВОДЫ

Исходя из соответствующих ω-хлоркарбоновых кислот, получены ω, ω′-иминодикарбоновые кислоты и их N- и O-производные следующего строения:

$HN[(CH_2)_6COOH]_2$, $HN[(CH_2)_8COOH]_2$, $HN[(CH_2)_{10}COOH]_2$, $HCl \cdot NH[(CH_2)_6COOC_2H_5]_2$;
$HCl \cdot NH[(CH_2)_8COOC_2H_5]_2$, $HCl \cdot NH[(CH_2)_{10}COOC_2H_5]_2$, $HN[(CH_2)_6COOC_2H_5]_2$,
$CH_3N[(CH_2)_6COOC_2H_5]_2$, $CH_3N[(CH_2)_6COOH]_2$,

$CH_3C(=O)—N[(CH_2)_6COOH]_2$ $HCl \cdot NH[(CH_2)_6C(=O)—NH_2]_2$,

$HN\langle{(CH_2)_6COOC_2H_5 \atop (CH_2)_6CONH_2}$, $HCl \cdot CH_3N\langle{(CH_2)_6COOH \atop (CH_2)_6COOC_2H_5}$

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
25. XII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин и Р. Г. Петрова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1954, 253.
2. Р. Г. Петрова и Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. (в печати)
3. R. Hauslick, Амер. пат. 2377147; Chem. Abstrs. 40, 92 (1946).
4. L. Kinney, E. Uhing, E. Setzkorn, J. Cowan, Амер. пат. 2607797, Chem. Abstrs 47, 6438 (1953).
5. М. Н. Богданов, Ж. общ. химии 26, 2786 (1956).
6. Е. И. Васильева и Р. Х. Фрейдлина, Докл. АН СССР 100, 85 (1955); Изв. АН СССР, Отд. хим. н. (в печати).
7. Е. И. Васильева и Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 177.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 7

*А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Л. И. ЗАХАРКИН
и Р. Х. ФРЕЙДЛИНА*

АМИНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ CCl_3-ГРУППУ И ИХ ОСНОВНОСТЬ

CCl_3-группа относится к группам, вызывающим в предельной цепи углеродных атомов сильный отрицательный индукционный эффект. Этот эффект проявляется в увеличении силы карбоновых кислот при введении CCl_3-группы в радикал кислоты, причем это влияние еще заметно в случае 5,5,5-трихлорпентановой кислоты [1], где CCl_3- и COOH-группы разделены тремя метиленовыми группами. Электроноакцепторный характер CCl_3-группы проявляется также в ориентирующем влиянии на присоединение к 1,1,1-трихлорпропену $CH_2 = CH — CCl_3$ несимметричных реагентов. 1,1,1-Трихлорпропен присоединяет бромноватистую кислоту в обратном порядке [2], чем пропилен; подобным же образом протекает «сопряженное» хлорирование в среде серной или уксусной кислот [3].

Целью настоящей работы является определение влияния CCl_3-группы на основность аминогруппы в ряду $NH_2(CH_2)_nCCl_3$. Полученные значения констант диссоциации $K_в$ сведены в табл. 1. Там же приведены для сравнения константы диссоциации двух аминов, содержащих $CCl_2{=}CH$-группу.

Таблица 1

Константы диссоциации $K_в$ в воде при 20°

Формула амина	$K_в$	Формула амина	$K_в$
$CCl_3CH_2NH_2$	$2 \cdot 10^{-9}$	$CCl_3(CH_2)_4NH_2$	$9 \cdot 10^{-5}$
$CCl_3(CH_2)_2NH_2$	$3 \cdot 10^{-5}$	$CCl_2{=}CH—CH_2NH_2$	$2 \cdot 10^{-5}$
$CCl_3(CH_2)_3NH_2$	$6 \cdot 10^{-5}$	$CCl_2{=}CH—(CH_2)_2NH_2$	$7 \cdot 10^{-5}$

Для этиламина, пропиламина и н.бутиламина константы диссоциации $K_в$ составляют $3{,}4 \cdot 10^{-4}$ (25°), $4{,}7 \cdot 10^{-4}$ (25°) и $4{,}1 \cdot 10^{-4}$ (25°) соответственно, для аллиламина [4], $5{,}7 \cdot 10^{-5}$ (20°). Таким образом, введение трихлорметильной группы вместо метильной уменьшает основность амина примерно в 10^4 раз, когда CCl_3- и NH_2-группы разделены одной метиленовой группой, и только примерно в 10 раз, когда обе группы разделены двумя и более метиленовыми группами. Такое быстрое падение влияния с расстоянием характеризует индукционный эффект. При сравнении CCl_3-группы с $CCl_2{=}CH$-группой видно, что первая обладает значительно более сильным электроноакцепторным индукционным эффектом, чем вторая: для $CCl_3CH_2NH_2$ $K_в = 2 \cdot 10^{-9}$, а для $CCl_2 = CHCH_2NH_2$ $K_в = 2 \cdot 10^{-5}$. Сравнение констант диссоциации $CCl_2 = CHCH_2NH_2$ и $CCl_3CH_2CH_2NH_2$ показывает, что двойная связь является более проводящей влияние хлора, чем простая связь, так как два атома хлора в первом соединении, как кажется, уменьшают основность амина сильнее, чем три атома хлора во втором соединении. Правда, нужно оговориться, что при этом не учитывается влияние самой двойной связи на основность амина,

которая, как это видно в случае аллиламина, уменьшает константу диссоциации.

Синтез аминов проводился следующими путями: 1,1,1-трихлор-3-аминопропан, 1,1,1-трихлор-4-аминобутан и 1,1-дихлор-4-аминобутен-1 получены из соответствующих карбоновых кислот при действии азотистоводородной кислоты в присутствии концентрированной серной кислоты, как, например

$$CCl_3CH_2CH_2COOH + HN_3 \xrightarrow{H_2SO_4} CCl_3CH_2CH_2NH_2.$$

Выходы аминов невелики из-за протекания побочных реакций дегидрохлорирования и гидролиза под действием серной кислоты. 1,1,1-Трихлор-5-аминопентан готовился действием спиртового аммиака на 1,1,1,5-тетрахлорпентан, как описано ранее [5]. 1,1,1-трихлор-2-аминоэтан получен по схеме:

$$CH_2 = CCl_2 + ClNO_2 \rightarrow NO_2CH_2CCl_3 \xrightarrow{SnCl_2+HCl} NH_2CH_2CCl_3.$$

При присоединении хлористого нитрила к винилиденхлориду наряду с 1,1,1-трихлор-2-нитроэтаном образуется 1,1-дихлор-2-нитроэтилен. 1,1-Дихлор-3-аминопропен-1 синтезирован действием гексаметилентетрамина на 1,1,3-трихлорпропен-1 с последующим разложением аддукта соляной кислотой. При попытке приготовить 1,1-дихлор-3-аминопропен-1 действием спиртового аммиака на 1,1,1-трихлорпропен или 1,1,3-трихлорпропен-1 был получен с небольшим выходом только $(CCl_2 = CH - CH_2)_2NH$. Амины, содержащие CCl_3-группу, представляют собой жидкости, перегоняющиеся в вакууме без разложения. 1,1,1-Трихлор-2-аминоэтан обладает сильным камфарным запахом. N-бензоильные производные аминов в ряду $NH_2(CH_2)_nCCl_3$, начиная от C_3, показывают периодичность температур плавления: нечетные члены ряда плавятся выше, чем ближайшие четные члены, как это видно из табл. 2.

Таблица 2

Температура плавления в ряду $CCl_3(CH_2)_nNHCOC_6H_5$

Формула амина	Т. пл. в °С	Формула амина	Т. пл в °С
$CCl_3CH_2NHCOC_6H_5$	132—133	$CCl_3(CH_2)_4NHCOC_6H_5$ [5]	95—96
$CCl_3(CH_2)_2NHCOC_6H_5$	115—116	$CCl_3(CH_2)_5NHCOC_6H_5$ [5]	70,5—71,5
$CCl_3(CH_2)_3NHCOC_6H_5$	75—76	$CCl_3(CH_2)_6NHCOC_6H_5$ [5]	91—92

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. 1,1,1-Трихлор-3-аминопропан. К раствору 41 *г* γ,γ,γ-трихлормасляной кислоты в 200 *мл* бензола, содержащего 13,4 *г* азотистоводородной кислоты, при перемешивании при 40° прибавлено в течение часа 110 *мл* концентрированной серной кислоты. Затем смесь перемешивалась еще в течение 1,5 часа при 40—45° до прекращения выделения азота. Охлажденная смесь вылита в ледяную воду, бензольный слой отделен, сернокислотный раствор подщелочен при сильном охлаждении раствором едкого натра. Выделившееся масло проэкстрагировано эфиром. После сушки над сернокислым натрием эфир отогнан в небольшом вакууме. Остаток перегнан при 70—74° (13 *мм*); получено 12,5 *г* 1,1,1-трихлор-3-аминопропана в смеси, по-видимому с 1,1-дихлор-3-аминопропаном-1. Для очистки смесь аминов вылита в концентрированную соляную кислоту, выпавший осадок хлоргидрата отфильтрован и перекристаллизован из соляной кислоты.

Температура плавления хлоргидрата 1,1,1-трихлор-3-аминопропана 232—233° (в запаянном капилляре)

Найдено %: C 18,35; 18,18; H 3,60; 3,62; N 7,20; 7,02
$C_3H_7Cl_4N$. Вычислено %: C 18,09; H 3,52; N 7,03

При подщелачивании раствора хлоргидрата выделен 1,1,1-трихлор-3-аминопропан с т. кип. 73—73,5° (20 *мм*); n_D^{20} 1,4920; d_4^{20} 1,3809; найдено *MR* 34, 14; вычислено *MR* 34,08

Найдено %: C 22,28; 22,32; H 3,71; 3,60
$C_3H_6Cl_3N$. Вычислено %: C 22,15; H 3,69

N-бензоильное производное имеет т. пл. 115—116° (из бензола)

Найдено %: N 5,00; 5,06
$C_{10}H_{10}Cl_3NO$. Вычислено %: N 5,21

2. **1,1,1-Трихлор-4-аминобутан.** К раствору 16,8 *г* δ,δ,δ-трихлорвалериановой кислоты в 120 *мл* бензола, содержащего 4,8 *г* азотистоводородной кислоты, при 40—45° прибавлено при перемешивании 43 *мл* концентрированной серной кислоты. Перемешивание при 40—45° продолжено еще 3 часа. После обработки реакционной смеси, как в предыдущем опыте, получено 8,6 *г* смеси аминов с т. кип. 88—91° (18 *мм*), из которой был выделен хлоргидрат 1,1,1-трихлор-4-аминобутана с т. пл. 213—214° (из концентрированной соляной кислоты или из смеси спирт + эфир)

Найдено %: C 22,73; 22,62; H 4,36; 4,33; N 6,43; 6,42
$C_4H_9Cl_4N$. Вычислено %: C 22,53; H 4,22; N 6,57

Из хлоргидрата получен 1,1,1-трихлор-4-аминобутан с т. кип. 50—51° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4925; d_4^{20} 1, 3140; найдено *MR* 49,11; вычислено *MR* 49,01

Найдено %: N 8,09; 8,07
$C_4H_8Cl_3N$. Вычислено %: N 7,93

N-бензольное производное имеет т. пл. 75—76° (из бензола + петролейный эфир)

Найдено %: N 4,76; 4,82
$C_{11}H_{22}Cl_3NO$. Вычислено %: N 4,98

3. **1,1,1-Трихлор-2-нитроэтан.** При перемешивании в 56 *г* винилиденхлорида и 0,5 *г* безводного хлорного железа при —2—0° пропускают необходимое количество хлористого нитрила. После перемешивания при 0° в течение 3 час. смесь оставлена на ночь. Реакционная смесь вылита в воду, промыта разбавленной соляной кислотой и высушена над хлористым кальцием. При фракционировании на колонке получено 6 *г* 1,1-дихлор-2-нитроэтилена и 18 *г* 1,1,1-трихлор-2-нитроэтана с т. кип. 69—70° (9 *мм*); n_D^{20} 1,4857; d_4^{20} 1,6129; найдено *MR* 31,66; вычислено *MR* 31,76

Найдено %: C 13,20; 13,26; H 1,11; 1,05; Cl 59,67; 59,51
$C_2H_2Cl_3NO_2$. Вычислено %: C 13,44; H 1,12; Cl 59,69

1,1-Дихлор-2-нитроэтилен кипит при 52—53° (9 *мм*): n_D^{20} 1,5101; d_4^{20} 1,5797

Найдено %: C 16,91; 17,01; H 0,85; 0,87
$C_2HCl_2NO_2$. Вычислено %: C 16,90; H 0,70

4. **1,1,1-Трихлор-2-аминоэтан.** 16 *г* 1,1,1-трихлор-2-нитроэтана постепенно прибавлены к перемешиваемому раствору 75 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 120 *мл* концентрированной соляной кислоты. Реакция сильно экзотермична, температура поднимается до 100°, требуется охлаждение. 1,1,1-Трихлор-2-нитроэтан нацело растворился. После перемешивания при 90° в течение

30 мин. раствор охлажден, выпавший кристаллический осадок отфильтрован. Фильтрат упарен в вакууме, остаток растворен в воде и при охлаждении обработан раствором едкого натра. Амин проэкстрагирован эфиром. Кристаллический осадок также при обработке раствором едкого натра выделяет амин. Эфирные экстракты высушены над сернокислым натрием. При перегонке в вакууме получено 5,2 *г* 1,1,1-трихлор-2-аминоэтана с т. кип. 43—44° (20 *мм*); n_D^{20} 1,4915, d_4^{20} 1,4507; найдено *MR* 29,67; вычислено *MR* 29,46

Найдено %: С 16,23; 16,18; Н 2,94; 2,86
$C_2H_4Cl_3N$. Вычислено %: С 16,16; Н 2,70

Хлоргидрат 1,1,1-трихлор- 2-аминоэтана не плавится до 250°, а возгоняется

Найдено %: N 7,70; 7,55
$C_2H_5Cl_4N$. Вычислено %: N 7,56

Оксалат имеет т. пл. 169—180° (из спирта)

Найдено %: N 7,32; 7,32
$C_6H_{10}Cl_6N_2O_4$. Вычислено %: N 7,23

N-бензольное производное плавится при 132—133° (из бензола)

Найдено %: N 5,46; 5,52
$C_9H_8Cl_3NO$. Вычислено %: N 5,54

5. **1,1-Дихлор-3-аминопропен-1**. К нагретому раствору 31,5 *г* гексаметилентетрамина и 37 *г* йодистого натрия добавлено 32 *г* 1,1,3-трихлорпропена-1, и смесь оставлена стоять на ночь. Образовался обильный осадок. Затем смесь насыщена сухим хлористым водородом; спирт отогнан на водяной бане; остаток растворен в воде и подщелочен при охлаждении раствором едкого натра. Амин проэкстрагирован эфиром. Эфирный экстракт высушен над сернокислым натрием. Получено 14,3 *г* 1,1-дихлор-3-аминопропена-1 с т. кип. 47—48° (12 *мм*); n_D^{20} 1,5010; d_4^{20} 1,2919; найдено *MR* 28,73; вычислено *MR* 28,74

Найдено %: N 10,98; 11,02
$C_3H_5Cl_2N$. Вычислено %: N 11,11

Хлоргидрат имеет т. пл. 249—250° (из соляной кислоты)

Найдено %: С 21,99; 22,08; Н 3,31; 3,54; N 8,73; 8,77
$C_3H_6Cl_3N$. Вычислено %: С 22,15; Н 3,69; N 8,61

При нагревании раствора 30 *г* 1,1,3-трихлорпропена -1 в 100 *мл* спирта, содержащего 10,5 *г* аммиака, в течение 3 час. при 100° в автоклаве получено ~ 5 *г* амина, кипящего при 80—140° (3 *мм*); из него получен хлоргидрат ди-(хлорпропенил) амина с т. пл. 205—206° (из соляной кислоты)

Найдено %: N 4,94; 4,98
$C_6H_8Cl_5N$. Вычислено %: N 5,15

6. **1,1-Дихлор-4-аминобутен-1**. К раствору 20,4 *г* 5,5-дихлорпентен-4-овой кислоты в 130 *мл* бензола, содержащего 9 *г* азотистоводородной кислоты, прибавлено в течение часа 70 *мл* концентрированной серной кислоты при 37—38°. После перемешивания в течение 3 час. при 40—45° реакционная смесь обработана, как при получении 1,1,1-трихлор-3-аминопропана. Получено 5,2 *г* 1,1-дихлор-4-аминобутена-1 с т. кип. 79—80° (20 *мм*); n_D^{20} 1,4938; d_4^{20} 1,2210, найдено *MR* 33,40; вычислено *MR* 33,36

Найдено %: С 34,15; 31,10; Н 5,12; 5,08
$C_4H_7Cl_2N$. Вычислено %: С 34,28; Н 5,00

Хлоргидрат имеет т. пл. 186—187° (из спирта + эфир)

Найдено %: C 27,18; 27,39; H 4,57; 4,43; N 7,77; 7,79
$C_4H_8Cl_3N$. Вычислено %: C 27,23; H 4,54; N 7,94

Определение констант диссоциации аминов проводилось измерением pH $5\cdot10^{-3}$ *M* водных растворов их хлоргидратов на потенциометре ЛП-5.

ВЫВОДЫ

Измерены константы диссоциации аминов ряда $CCl_3(CH_2)_nNH_2$, где $n = 1—4$, и ряда $CCl_2 = CH(CH_2)_nNH_2$, где $n = 1{,}2$.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
28. XII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин и Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1955, 40.
2. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Л. И. Захаркин, Успехи химии 25, 666 (1956).
3. Р. Х. Фрейдлина, В. Н. Кост и А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 1202.
4. K. Bredig, Z. phys. Chem. 13, 191 (1894).
5. А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин и Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1954, 34.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 7

Л. И. ЗАХАРКИН

ДЕЙСТВИЕ МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА 1-ХЛОР-3-АЛКОКСИАЛКИНЫ-1

Замещенные галоидацетилены $RC \equiv C - X$, где X — галоид, ведут себя по отношению к магнийорганическим соединениям различным образом в зависимости от строения радикала и природы галоида в замещенном ацетилене и в зависимости от отсутствия или наличия катализаторов типа хлористого кобальта при проведении реакции. Замещенные бром- и йодацетилены в отсутствие катализаторов, указанных выше, реагируют с магнийорганическими соединениями по схеме [1, 2]:

$$RC \equiv C - Br\,(J) + R'MgX \rightarrow RC \equiv C - MgX + R'Br\,(J).$$

В присутствии хлористого кобальта или однохлористой меди наряду с реакцией обмена в большей или меньшей степени протекает замещение галоида с образованием дизамещенных ацетиленов [1, 2]:

$$RC \equiv C - Br + R'MgX \xrightarrow{CoCl_2} RC \equiv C - R'.$$

Действие магнийорганических соединений на замещенные хлорацетилены в присутствии катализаторов не изучено. В отсутствие катализаторов хлорацетилены $RC \equiv C - Cl$, где R — алкил или арил, не реагируют с магнийорганическими соединениями [3], однако в этих условиях дихлорацетилен вступает с ними в реакцию с образованием замещенных хлорацетиленов [3]:

$$Cl - C \equiv C - Cl + RMgX \rightarrow RC \equiv C - Cl.$$

Недавно нами было показано [4], что ацетали хлорпропилового альдегида в отсутствие катализаторов дают с магнийорганическими соединениями ацетали ацетиленовых альдегидов:

$$Cl - C \equiv C - CH\,(OR')_2 + RMgX \rightarrow RC \equiv C - CH\,(OR)_2.$$

В настоящей работе мы сообщаем о реакции магнийорганических соединений с 3-алкокси-1-хлоралкинами-1, которая в отсутствие катализаторов приводит к дизамещенным ацетиленам:

$$RCH\,(OAlk) - C \equiv C - Cl + R'MgX \rightarrow RCH\,(OAlk) - C \equiv CR'.$$

Наряду с этим течением реакции в некоторой степени происходит обмен с образованием $RCH(OAlk)C \equiv C - MgX$. Были изучены реакции $n\text{-}C_4H_9CH(OC_2H_5)C \equiv C - Cl$, $n\text{-}C_4H_9CH(OC_4H_9)C \equiv C - Cl$ и $C_2H_5CH(OC_4H_9)C \equiv CCl$ с $n\text{-}C_4H_9MgBr$, C_2H_5MgBr, $i\text{-}C_4H_9MgBr$, $i\text{-}C_3H_7MgBr$ и C_6H_5MgBr. При взаимодействии фенилмагнийбромида с $n\text{-}C_4H_9CH(OC_4H_9)C \equiv C - Cl$ и $C_2H_5CH(OC_4H_9) - C \equiv C - Cl$ кроме соответствующих фенилацетиленов образуется в заметных количествах дифенил. Почти во всех случаях реакция указанных хлорацетиленов с магнийорганическими соединениями проходила с саморазогреванием. В отличие от этих хлорацетиленов 1-хлоргексин-1 и 1,5-дихлор-

ентин-1 в отсутствие катализаторов не реагировали с бромистым бу-илмагнием, что согласуется с прежними данными [3]. В присутствии лористого кобальта n-C_4H_9MgBr в эфирном растворе энергично взаи-модействует с 1-хлоргексином-1, однако в продуктах реакции не было бнаружено $C_4H_9C \equiv C\,C_4H_9$, а была получена смесь более высококи-пящих соединений, содержащих галоид и кислород. В противополож-ность хлорпроизводным 1-бром-3-бутоксигептин-1 с C_4H_9MgBr подвер-гается только реакции обмена по схеме, указанной выше для других замещенных бромацетиленов.

Рассматривая известные теперь типы хлорацетиленов, которые обме-нивают хлор на алкильный или арильный остатки при реакции с маг-нийорганическими соединениями, можно указать на формальное сходство, существующее между такими хлорацетиленами и другими хлорпроизвод-ными, способными замещать свой хлор на органический радикал при дей-ствии магнийорганических соединений. Так, Cl_2, $ClCH\,(OAlk)_2$ и $R'CH\,(OAlk)\,Cl$ с магнийорганическими соединениями (RMgX) должны давать RCl, $RCH\,(OAlk)_2$ и $R'CH\,(OAlk)\,R$ соответственно. Если в Cl_2, $ClCH\,(OAlk)_2$ и $R'CH\,(OAlk)\,Cl$ между атомом хлора и остальной частью молекулы вставить $-C \equiv C$-группу, то получатся $ClC \equiv CCl$, $ClC \equiv C - CH\,(OAlk)_2$ и $ClC \equiv C - CH\,(OAlk)\,R'$, которые также способны к подобной реакции с магнийорганическими соединениями. С другой сто-роны, алкилхлориды RCH_2Cl, как правило, не реагируют с магнийор-ганическими соединениями; подобным образом $RCH_2C \equiv C - Cl$ также не реагируют с магнийорганическими соединениями. Таким образом, отно-сительно этой реакции здесь можно в известной степени говорить о «этинилогии», подобно «винилогии».

1-Хлор-3-алкоксиалкины-1 получались по следующей схеме:

$$CCl_2 = CH - CH\begin{matrix} Cl \\ \\ OAlk \end{matrix} + RMgX \rightarrow CCl_2 = CH - CH\,(OAlk)\,R \xrightarrow{KOH} ClC \equiv C - CH\,(OAlk)\,R.$$

Наличие тройной связи в полученных хлорацетиленах подтверждено инфракрасным спектром. 1-Хлор-3-этоксигептин-1 показывает сильную полосу поглощения при 2230 $см^{-1}$ (для дизамещенных ацетиленов [5] по-лоса поглощения лежит между 2190—2260 $см^{-1}$). При гидратации 1-хлор-3-этоксигептина-1 в присутствии сернокислой ртути в водно-мета-нольном растворе не удалось выделить в чистом виде соответствующий ке-тон, однако при обработке продуктов реакции 2,4-динитрофенилгидрази-ном получен оранжевый «динитрофенилгидразон» с т. пл. 195—196° (из ледяной CH_3COOH). Этот гидразон по анализу содержит два 2,4-динитро-фенилгидразильных остатка и не содержит хлора. При обработке его эти-ловым спиртом он превращается в темно-красный динитрофенилгидразон с т. пл. 196—197° (из спирта), по анализу содержащий один 2,4-динитро-фенилгидразильный остаток. Ближе указанные гидразоны не исследова-лись. Наличие тройной связи с полученных $RCH(OAlk)C \equiv CR'$ под-тверждено инфракрасным спектром. 7-Бутоксиундецин-5 показывает силь-ную полосу поглощения при 2260 $см^{-1}$.

1-Бром-3-бутоксигептин-1 синтезирован из 3-бутоксигептина-1 при обработке бромноватистокислым калием в щелочной среде [6]. 1,5-Ди-хлорпентин-1 получен при действии ацетиленида натрия в жидком аммиаке на 1,1,5-трихлорпентен-1:

$$Cl\,(CH_2)_3\,CH = CCl_2 + HC \equiv CNa \rightarrow Cl\,(CH_2)_3\,C \equiv CCl.$$

При действии амида натрия в жидком аммиаке из 1,1,5-трихлорпентена-1 выход 1,5-дихлорпентина-1 ниже.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1,1-Дихлор-3-бутоксигептен-1. К 20%-ному избытку бутилмагнийбромида в эфирном растворе при перемешивании и охлаждении постепенно прибавлено 108 *г* 1,1,3-трихлор-3-бутоксипропена-1. Реакционная смесь нагрета 30 мин., охлаждена и вылита в раствор хлористого аммония. Эфирный раствор высушен над поташом. Получено 102 *г* 1,1-дихлор-3-бутоксигептена-1 с т. кип. 122—124° (14 *мм*); n_D^{20} 1,4555; d_4^{20} 1,0130; найдено *MR* 63,91; вычислено *MR* 64,01

Найдено %: C 55,12; 55,02; H 8,32; 8,26
$C_{11}H_{20}Cl_2O$. Вычислено %: C 55,23; H 8,40

Аналогично из 107 *г* 1,1,3-трихлор-3-бутоксипропена-1 и C_2H_5MgBr получено 92 *г* 1,1-дихлор-3-бутоксипентена-1 с т. кип. 83—85° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4523; d_4^{20} 1,0387; найдено *MR* 54,81; вычислено *MR* 54,68

Найдено %: C 50,98; 51,13; H 7,40; 7,45
$C_9H_{16}Cl_2O$. Вычислено %: C 51,18; H 7,58

1-Хлор-3-этоксигептин-1. Раствор 63 *г* 1,1-дихлор-3-этоксигептена-1 и 23 *г* едкого кали в 100 *мл* этанола нагрет при 140—150° в течение 5 час. в автоклаве. Реакционная масса вылита в воду и проэкстрагирована эфиром. Эфирный раствор высушен над поташом. При разгонке на колонке получено 29,3 *г* 1-хлор-3-этоксигептина-1 с т. кип. 60,5—61° (7 *мм*); n_D^{20} 1,4411, d_4^{20} 0,9515; найдено *MR* 48,44; вычислено *MR* 48,27

Найдено %: C 61,58; 61,62; H 8,35; 8,41
$C_9H_{15}ClO$. Вычислено %: C 61,89; H 8,59

При подкислении водно-спиртового раствора выделилось 3,5 *г* масла, которое представляет собой, по-видимому, β-этоксиэнантовую кислоту с т. кип. 126—128° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4332; d_4^{20} 0,9556

Найдено %: C 61,87; 61,95; H 10,23; 10,25
$C_9H_{18}O_3$. Вычислено %: C 62,06; H 10,34

1-Хлор-3-бутоксигептин-1. Раствор 140 *г* 1,1-дихлор-3-бутоксигептена-1 и 46 *г* едкого кали в 400 *мл* бутилового спирта кипятился в течение 6,5 час. После охлаждения добавлена вода для растворения хлористого калия; спиртовой раствор отделен от водного слоя и высушен над поташом. После удаления бутилового спирта в вакууме остаток перегнан на колонке. Получено 72 *г* 1-хлор-3-бутоксигептина-1 с т. кип. 98,5—99,5° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4429; d_4^{D} 0,9326

Найдено %: C 64,93; 64,98; H 9,50; 9,40
$C_{11}H_{19}OCl$. Вычислено %: C 65,18; H 9,38

1-Хлор-3-бутоксипентин-1. При кипячении раствора 92 *г* 1,1-дихлор-3-бутоксипентена-1 и 40 *г* едкого кали в 300 *мл* бутилового спирта получено 18,2 *г* 1-хлор-3-бутоксипентина-1 с т. кип. 67,5—68,5° (9 *мм*); n_D^{20} 1,4402; d_4^{20} 0,9507; найдено *MR* 48,40; вычислено *MR* 48,27

Найдено %: C 61,82; 61,67; H 8,39; 8,44
$C_9H_{15}ClO$. Вычислено %: C 61,89; H 8,59

Реакция 1-хлор-3-бутоксигептина-1 с *n*-C_4H_9MgBr. К бутилмагнийбромиду (из 40 *г* н. бромистого бутила и 7,2 *г* магния) в 100 *мл* эфира постепенно прибавлено 39 *г* 1-хлор-3-бутоксигептина-1 с такой скоро-

тью, чтобы эфир кипел за счет теплоты реакции. Выпадал осадок магниевых солей. После нагревания в течение часа охлажденная реакционная масса вылита в холодный раствор хлористого аммония. Эфирный раствор промыт разбавленной соляной кислотой и высушен над поташом. При фракционировании в вакууме получено 3,5 *г* 3-бутоксигептина-1 с т. кип. 36—85° (14 *мм*); n_D^{20} 1,4270; d_4^{20} 0,8203 и 26,1 *г* 7-бутоксиундецина-5 с т. кип. 125—126° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4412; d_4^{20} 0,8286; найдено *MR* 71,42; вычислено *MR* 71,11

Найдено %: C 80,05; 80,03; H 12,44; 12,47
$C_{15}H_{28}O$. Вычислено %: C 80,35; H 12,50

Реакция 1-хлор-3-бутоксипентина-1 с C_6H_5MgBr. К фенилмагнийбромиду (из 25 *г* бромбензола и 3,7 *г* магния) в 50 *мл* эфира постепенно прибавлено 17 *г* 1-хлор-3-бутоксипентина-1. Реакция шла с саморазогреванием. После нагревания в течение часа реакционная масса обработана, как в предыдущем опыте. Получено 3,4 *г* дифенила и 11,5 *г* 1-фенил-3-бутоксипентина-1 с т. кип. 104—106° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5125, d_4^{20} 0,9256.

Найдено %: C 83,07; 83,02; H 9,21; 9,18
$C_{15}H_{20}O$. Вычислено %: C 83,33; H 9,26

При окислении 1-фенил-3-бутоксипентина-1 перманганатом калия в щелочном растворе выделена бензойная кислота, т. пл. 122°. При реакции 10 *г* 1-хлор-3-бутоксигептина-1 с фенилмагнийбромидом получено 2,3 *г* дифенила и 4,7 *г* 1 фенил-3-бутоксигептина-1 с т. кип. 125—127° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5072; d_4^{20} 0,9184.

Найдено %: C 83,10; 83,14; H 9,70; 9,71
$C_{17}H_{24}O$. Вычислено %: C 83,60; H 9,86

Результаты реакций с другими магнийорганическими соединениями сведены в таблицу.

Таблица

Продукт реакции	Выход в %	Т. кип. в °С (*p* в *мм* р. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено в % C	Найдено в % H	Вычислено в % C	Вычислено в % H
$C_4H_9CH(OC_2H_5)C{\equiv}C{-}C_2H_5$	74	80—81 (12)	1,4343	0,8282	78,13; 78,11	11,93; 11,96	78,57	11,90
$C_4H_9CH(OC_4H_9)C{\equiv}C{-}C_4H_9\text{-}i$	69	122—123 (8)	1,4402	0,8303	80,10; 80,02	12,27; 12,38	80,35	12,50
$C_4H_9CH(OC_4H_9)C{\equiv}C{-}C_3H_7\text{-}i$	43	105—10, (1)	1,4368	0,8373	79,58; 79,45	12,15; 12,19	80,00	12,38

1,5-Дихлорпентин-1. К ацетилениду натрия (из 8 *г* натрия) в 400 *мл* жидкого аммиака при перемешивании при —40° прибавлено 50 *г* 1,1,5-трихлорпентена-1. Смесь перемешивалась в течение 3 час. и оставлена на ночь. На следующий день добавлены эфир и вода. Эфирный раствор промыт водой, разбавленной соляной кислотой, и отфильтрован от смолистых продуктов. После сушки над поташом эфир отогнан на водяной бане, а остаток перегнан в вакууме. Получено 23,1 *г* 1,5-дихлорпентина-1 с т. кип. 47—28° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4740; d_4^{20} 1,1662; найдено *MR* 33,02; вычислено *MR* 33,02

Найдено %: C 43,99; 44,15; H 4,48; 4,71
$C_5H_6Cl_2$. Вычислено %: C 43,80; H 4,38

При присоединении метилового спирта к 1,5-дихлорпентину-1 в присутствии катализатора из $HgO + (C_2H_5)_2O \cdot BF_3$ получен 1,5-дихлор-2,2-диметоксипентан с т. кип. 100—101° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4595

Найдено %: C 41,62; 41,68; H 6,90; 7,08
$C_7H_{14}Cl_2O_2$. Вычислено %: C 41,79; H 6,96

2,4-Динитрофенилгидразон 1,5-дихлорпентанона-2 имеет т. пл. 101—102° (из CH_3COOH)

Найдено %: N 16,64; 16,53
$C_{11}H_{12}Cl_2N_4O_4$. Вычислено %: N 16,79

Действие *n*-C_4H_9MgBr на 1-хлоргексин-1. а) В отсутствие катализатора. К бутилмагнийбромиду (из 18 *г* бромистого бутила и 3,3 *г* магния) в 40 *мл* эфира добавлено 12 *г* 1-хлоргексина-1. Незаметно никакой реакции. Раствор нагревался в течение 12 час. После разложения раствором хлористого аммония эфирный слой отделен и высушен над поташом. При перегонке получено обратно 8,2 *г* 1-хлоргексина-1 с т. кип. 118—119°; n_D^{20} 1,4372 и ~ 1,2 *г* фракции, кипящей при 140—180° (8 *мм*), содержащей галоид. Аналогично при нагревании эфирного раствора бутилмагнийбромида с 1,5-дихлорпентином-1 в течение 15 час. последний выделен обратно с 90%-ным выходом.

б) В присутствии хлористого кобальта. К бутилмагнийбромиду (из 45 *г* бромистого бутила и 8,3 *г* магния) и 0,5 *г* хлористого кобальта постепенно прибавлено 29 *г* 1-хлоргексина-1. Реакция проходила очень энергично. Выпало в осадок большое количество солей магния. После нагревания в течение 30 мин. смесь охлаждена и вылита в раствор хлористого аммония. Эфирный раствор высушен над поташом. После удаления эфира остаток перегнан в вакууме. Получено ~ 2 *г* исходного 1-хлоргексина-1 и 26 *г* смеси, кипящей при 85—155° (8 *мм*). При перегонке при атмосферном давлении этой смеси она начинает кипеть при 190° (т. кип. дибутилацетилена 175°). При разгонке на колонке выделена небольшая фракция, кипящая при 96—97° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4589; d_4^{20} 1,0446, содержащая 31,8% галоида и 8,5% кислорода.

1-Бром-3-бутоксигептин-2. К 22 *г* мелко раздробленного натрия в 220 *мл* сухого эфира постепенно добавлено 57 *г* 1,1-дихлор-3-бутоксигептена-1, как описано [7]. Получено 16,1 *г* 3-бутоксигептина-1 с т. кип. 85—86° (14 *мм*); n_D^{20} 1,4275; d_4^{20} 0,8214; найдено *MR* 52,57; вычислено *MR* 52,64.

Найдено %: C 78,60; 77,50; H 11,81; 11,93
$C_{11}H_{20}O$. Вычислено %: C 78,57; H 11,90

15 *г* 3-бутоксигептина-1 и раствор 22 *г* брома и 35 *г* едкого кали в 200 *мл* воды перемешивался при комнатной температуре в течение 12 час.; затем проэкстрагирован хлороформом. Хлороформенный раствор промыт водой и высушен над поташом. При перегонке в вакууме получено 12,9 *г* 1-бром-3-бутоксигептина-1 с т. кип. 118—120° (14 *мм*); n_D^{20} 1,4630; d_4^{20} 1,1306; найдено *MR* 60,17; вычислено *MR* 60,34

Найдено %: C 53,56; 53,55; H 7,52, 7,47
$C_{11}H_{19}BrO$. Вычислено %: C 53,44; H 7,69

Действие C_4H_9MgBr на 1-бром-3-бутоксигептин-1. К бутилмагнийбромиду (из 7 *г* бромистого бутила) в 20 *мл* эфира по каплям прибавлено 6,5 *г* 1-бром-3-бутоксигептина-1. Реакция проводится с разогреванием. После разложения реакционной массы водой в качестве продуктов реакции получены бромистый бутил и 3-бутоксигептин-1 (3,6 *г*) с т. кип. 84—85° (13 *мм*); n_D^{20} 1,4270.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что замещенные хлорацетилены строения RCH(OAlk)—C ≡ C — Cl реагируют с магнийорганическими соединениями с образо-ванием дизамещенных ацетиленов RCH(OAlk)— C ≡ C — R′. Замещенные бромацетилены подобного строения подвергаются с магнийорганическими соединениями только реакции обмена брома на — MgX.

2. Замещенные хлорацетилены строения RCH_2 C ≡ C — Cl не реагируют с магнийорганическими соединениями. В присутствии хлористого кобальта реакция происходит, однако образования дизамещенных ацетиленов RCH_2C ≡ C — R′ не наблюдается; образуется смесь продуктов, содержащих галоид и кислород.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
28. XII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

M. S. Kharasch, F. Lambert, W. Urry, J. Organ. Chem. 10, 298 (1946).
H. K. Blak, D. H. S. Horry, B. C. Weedon, J. Chem. Soc. 1954, 1704.
E. Ott, W. Bossaller, Ber. 768, 88 (1943).
Л. И. Захаркин, Докл. АН СССР 105, 985 (1955).
L. Bellamy, The Infra-red Spectra of Complex Moleculs, London—N. Y., 1954.
F. Straus, L. Kollek, W. Heyn, Ber. 638, 1868 (1930).
Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1955, 1009.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1958, № 7

Л. И. ЗАХАРКИН и В. В. КОРНЕВА

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ХЛОРИДОВ СЕРЫ К $RCH = CCl_2$ В НЕЙТРАЛЬНОЙ И КИСЛОЙ СРЕДАХ

Взаимодействие хлоридов серы (SCl_2 и S_2Cl_2) с галоидированными оле финами исследовано лишь на примере хлор- и фторзамещенных этилена Поп и Смит [1] указывают, что трихлорэтилен не реагирует с S_2Cl_2 пр продолжительном кипячении, а при нагревании при 140—150° в запаян ной трубке выделяется сера, и главным продуктом реакции является пен тахлорэтан. В немецком патенте [2] утверждается, что SCl_2 гладк присоединяется к хлористому винилу, винилиденхлориду и трихлор этилену в присутствии катализатора типа Фриделя — Крафтса с образо ванием соответствующих сульфидов, как, например: $CH_2 = CHCl +$ $+ SCl_2 \rightarrow S(CH_2CHCl_2)_2$. Присоединение S_2Cl_2 к тетрафторэтилену [3, 4 протекает только при 100—125° и приводит к смеси продуктов, сред которых основным является $(ClF_2CCF_2)_2S_2$, наряду с которым образуютс также соответствующие сульфид, трисульфид, ClF_2CCF_2SCl и ClF_2CCF_2SSC К подобным результатам приводит реакция тетрафторэтилена с дву хлористой серой. Кнунянцем и Быховской [5] изучено взаимодействи SCl_2 и S_2Cl_2 с фтористым винилиденом. В случае SCl_2 главным продукто реакции является $(ClF_2CCH_2)_2S_2$, но выход его составляет 15—20%. С од нохлористой серой фтористый винилиден реагирует при 100° и образуе в основном $(ClF_2CCH_2)_2S_2$; кроме этого соединения получаются соотве ствующие полисульфиды, из которых выделен трисульфид.

Нами исследовано присоединение хлоридов серы, главным образом о нохлористой серы, к соединениям, содержащим $CCl_2 = CH$-группу, в не тральной среде и в среде концентрированной серной кислоты. Было на дено, что S_2Cl_2 легко присоединяется к 1,1-дихлорпропену-1, 1,1,3-тр хлорпропену-1 и 1,1,5-трихлорпентену-1 в растворе четыреххлористо углерода при 35—45° в присутствии небольшого количества безводно хлорного железа. Реакция протекает экзотермично. В отсутствие хло ного железа присоединения заметным образом не происходит при темп ратуре кипения четыреххлористого углерода:

$$RCH = CCl_2 + S_2Cl_2 \xrightarrow{FeCl_3} (R\overset{\overset{\displaystyle S-}{|}}{C}HCCl_3)_2$$

Взаимодействие двухлористой серы с дихлорвинильной группой изуче нами на примере 1,1,3-трихлорпропена-1. В этом случае получены д сульфид и пентахлорпропан:

$$3ClCH_2CH = CCl_2 + 2SCl_2 \xrightarrow{FeCl_3} (ClCH_2\overset{\overset{\displaystyle S-}{|}}{C}HCCl_3)_2 + ClCH_2CHClCCl_3.$$

Образования соответствующего сульфида не наблюдалось. Идентичнос обоих дисульфидов, полученных при реакции 1,1,3-трихлорпропена с SCl_2 и S_2Cl_2, установлено по отсутствию депрессии температуры плавлен их смешанной пробы. Бис-2-(1,1,1,5-тетрахлорамил) дисульфид, получе ный на 1,1,5-трихлорпентена-1, не мог быть перегнан в вакууме без ра ложения. При восстановлении этого дисульфида амальгамированн

люминием во влажном эфире был получен с небольшим выходом 1,1,1,5-етрахлор-2-меркаптопентан:

$$\left[\begin{matrix} Cl(CH_2)_3CHCCl_3 \\ | \\ S- \end{matrix}\right]_2 \xrightarrow[Al\,|\,Hg]{H_2} Cl(CH_2)_3\underset{}{\overset{SH}{\overset{|}{C}}}HCCl_3.$$

Наряду с меркаптаном был получен также 1,1,5-трихлорпентен-1, по-идимому за счет одновременного отщепления соседних атомов серы и лора при восстановлении. Образование из бис (тетрахлорамил) дисуль-ида при восстановлении тетрахлормеркаптопентана доказывает строение исульфида и, следовательно, порядок присоединения S_2Cl_2 к $RCH = =CCl_2$, так как при обратном порядке присоединения после восстановления олжна была бы получиться группировка — CCl_2SH, которая не может ыть устойчивой.

Взаимодействие однохлористой серы с дихлорвинильными производ-ыми при температуре 10—20° в присутствии концентрированной серной кислоты приводит к образованию α-дитиодикарбоновых кислот и протекает по типу «сопряженных реакций»:

$$2RCH{=}CCl_2 + S_2Cl_2 + H_2SO_4 \rightarrow (R\underset{S-}{\underset{|}{C}}HCCl_2SO_3H)_2 \xrightarrow{H_2O} (R\underset{S-}{\underset{|}{C}}H-COOH)_2.$$

Эта реакция не проходит через промежуточное образование $(R-\overset{S-}{\overset{|}{C}}H-$ $-CCl_3)_2$ и последующий гидролиз CCl_3-группы в карбоксильную под дей-ствием концентрированной серной кислоты, так как в условиях проведения реакции эти дисульфиды не гидролизуются концентрированной серной кислотой. Наряду с реакцией «сопряженного присоединения» в незначи-тельной степени протекает гидролиз $RCH = CCl_2$ в соответствующую кар-боновую кислоту. Образующиеся дитиокарбоновые кислоты загрязнены, по-видимому, еще полисульфидами, и поэтому не могли быть получены в чистом виде; для выделения в чистом виде кислоты или превращались в диметиловые эфиры, которые перегонялись в вакууме, или восстанавли-вались в соответствующие α-меркаптокислоты. Так, из 1,1-дихлорбутена-1 получена дитиодимасляная кислота, которая была выделена в виде диме-тилового эфира

$$CH_3CH_2CH = CCl_2 + S_2Cl_2 \xrightarrow[H_2O]{H_2SO_4} (CH_3CH_2\overset{S-}{\overset{|}{C}}HCOOH)_2 \xrightarrow[H^+]{CH_3OH} (CH_3CH_2\overset{S-}{\overset{|}{C}}HCOOCH_3)_2.$$

Из 1,1,5-трихлорпентена-1 получена дитиоди-(δ-хлорвалериановая) ки-слота, выделенная в виде диметилового эфира. При восстановлении амаль-гамированным алюминием во влажном эфире этот диметиловый эфир дал метиловый эфир α-меркапто-δ-хлорвалериановой кислоты. При раство-рении этого эфира в водной щелочи происходило заметное разогревание, при подкислении щелочного раствора получена тетрагидротиофен-α-кар-боновая кислота. Восстановление дитиоди- (δ-хлорвалериановой) кислоты цинком и соляной кислотой в растворе уксусной кислоты привело к α-меркапто-δ-хлорвалериановой кислоте. Последняя при перегонке в вакууме или просто при нагревании отщепляет хлористый водород и превращается в тетрагидротиофен-α-карбоновую кислоту

$$Cl(CH_2)_3CH = CCl_2 + S_2Cl_2 \xrightarrow[H_2O]{H_2SO_4} \left[\begin{matrix} Cl(CH_2)_3CHCOOH \\ | \\ S- \end{matrix}\right]_2 \xrightarrow{Zn+HCl}$$

$$\rightarrow Cl(CH_2)_3\underset{SH}{\underset{|}{C}}HCOOH \xrightarrow{-HCl} \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2 \quad CH-COOH \\ \diagdown S \diagup \end{matrix}$$

Для целей идентификации тетрагидротиофен-α-карбоновая кислота была синтезирована из Na-соли α,δ-дихлорвалериановой кислоты и сернистого натрия в водном растворе. Из 1,1,7-трихлоргептена-1 и S_2Cl_2 в концентрированной серной кислоте получена соответствующая дитиодикарбоновая кислота, которая при восстановлении дала 2-меркапто-7-хлоргептановую кислоту.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бис-2-(1,1,1,3-тетрахлорпропил)дисульфид. К 30 *г* 1,1,3-трихлорпропена в 20 *мл* сухого четыреххлористого углерода и 0,8 *г* безводного хлорного железа при перемешивании при 40—45° прибавлено по каплям 13 *г* однохлористой серы. Раствор нагрет в течение нескольких минут при 60—65° охлажден и промыт разбавленной соляной кислотой. После сушки над хлористым кальцием растворитель удален в вакууме, остаток через некоторое время закристаллизовался. Получено 33,2 *г* бис-2-(1,1,1,3-тетрахлорпропил)дисульфида; после перекристаллизации из спирта т. пл. 92—93°; т. кип. 170—172° (2 *мм*)

Найдено %: C 17,07; 17,18; H 1,38; 1,40; S 15,26; 15,15
$C_6H_6Cl_8S_2$. Вычислено %: C 16,90; H 1,40; S 15,02

Реакция 1,1,3-трихлорпропена-1 с двухлористой серой. К 30 *г* 1,1,3-трихлорпропена в 30 *мл* четыреххлористого углерода и 0,8 *г* хлорного железа прибавлено по каплям 12 *г* двухлористой серы при 45—50°. Раствор нагрет в течение 30 мин. при 65—70°, охлажден, промыт разбавленной соляной кислотой и высушен над хлористым кальцием. После удаления растворителя остаток перегнан в вакууме. Получено 10,1 *г* 1,1,1,2,3-пентахлорпропана с т. кип. 47—48° (3 *мм*); n_D^{20} 1,5100; d_4^{20} 1,6104) [литературные данные [6]: т. кип. 64—65° (8 *мм*); n_D^{20} 1,5105; d_4^{20} 1,6117] и 18,6 *г* бис-2-(1,1,1,3-тетрахлорпропил)дисульфида с т. кип. 169—171° (2 *мм*); т. пл. 92—93°. Смешанная проба этого дисульфида с дисульфидом, полученным при реакции монохлористой серы с 1,1,3-трихлорпропеном, не показывает депрессии и плавится при 92—93°.

Бис-2-(1,1,1-трихлорпропил) дисульфид. Из 24 *г* 1,1-дихлорпропена-1 и 13,5 *г* монохлористой серы в присутствии 1 *г* хлорного железа получено 32,8 *г* бис-2-(1,1,1-трихлорпропил)дисульфида с т. кип. 137,5—139° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5769; d_4^{20} 1,5685; найдено *MR* 75,12; вычислено *MR* 75,11

Найдено %: C 20,41; 20,45; H 2,36; 2,40
$C_6H_8Cl_6S_2$. Вычислено %: C 20,17; H 2,24

1,1,1,5-Тетрахлор-2-меркаптопентан. Из 13,5 *г* однохлористой серы в присутствии 0,8 *г* безводного хлорного железа, аналогично опыту № 1, получено 43,6 *г* неперегнанного бис-2-(1,1,1,5-тетрахлорамил)дисульфида. 20 *г* этого дисульфида восстановлены амальгамированным алюминием во влажном эфире. Восстановление вначале проходит при кипении эфира, при этом выделяется сероводород. Через 2 часа эфирный раствор отфильтрован, промыт разбавленной соляной кислотой и высушен над сернокислым натрием. При перегонке в вакууме получено 5,7 *г* и 1,1,5-трихлорпентена-1 с т. кип. 69—70° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4892 и 4,1 *г* 1,1,1,5-тетрахлор-2-меркаптопентана с т. кип. 119—120° (8 *мм*); n_D^{20} 1,5355; d_4^{20} 1,4390; найдено *MR* 52,40; вычислено *MR* 52,57

Найдено %: C 25,06; 25,16; H 3,20; 3,09
$C_5H_8Cl_4S$. Вычислено %: C 24,80; H 3,30

Диметиловый эфир α-дитиодимасляной кислоты. К хорошо перемешиваемой смеси 12,5 *г* 1,1-дихлорбутена-1 и 30 *мл* концентрированной серной кислоты при 20° прибавлено по каплям 7 *г* однохлористой серы в течение

0 мин. При этом происходило выделение хлористого водорода. К концу прибавления однохлористой серы весь дихлорбутен перешел в раствор. Реакционная смесь нагрета при 40—45° в течение 5 мин., охлаждена и вылита в холодную воду. Выделившееся масло проэкстрагировано хлороформом. Хлороформенный экстракт промыт раствором едкого натра. Щелочной раствор подкислен соляной кислотой и проэкстрагирован хлороформом. После сушки и отгонки растворителя в вакууме остаток (вес 8,5 *г*) растворен в 50 *мл* метилового спирта, содержащего 2 *мл* серной кислоты. Метанольный раствор нагрет в течение 8 час. При перегонке в вакууме получено 6,5 *г* диметилового эфира α-дитиодимасляной кислоты с т. кип. 146—148° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4945; d_4^{20} 1461; найдено *MR* 67,62; вычислено *MR* 67,69

Найдено %: C 45,23; 45,22; H 6,21; 6,41; S 23,85; 24,12
$C_{10}H_{18}O_4S_2$. Вычислено %; C 45,11; H 6,76; S 24,05

Реакция 1,1,5-трихлорпентена-1 с однохлористой серой в присутствии серной кислоты. К хорошо перемешиваемой смеси 35 *г* 1,1,5-трихлорпентена и 100 *мл* концентрированной серной кислоты (92%) прибавлено по каплям в течение 40—60 мин. 14 *г* однохлористой серы. Энергичное выделение хлористого водорода происходит при 15—18°. После окончания прибавления однохлористой серы полученный темно-коричневый раствор перемешивался 15 мин. при 20° и 5 мин. при 40—45°. Охлажденная реакционная смесь вылита в воду; густое масло проэкстрагировано хлороформом. Хлороформенный экстракт промыт раствором едкого натра. Щелочной раствор подкислен соляной кислотой, выделившееся масло проэкстрагировано хлороформом. Получено 31 *г* кислых продуктов реакции в виде густого темно-коричневого масла. Этерификация проведена метиловым спиртом в присутствии серной кислоты. При перегонке в вакууме получено небольшое количество метилового эфира α-хлорвалериановой кислоты и 20,6 *г* диметилового эфира α-дитиоди-(δ-хлорвалериановой) кислоты с т. кип. 198—200° (1 *мм*); n_D^{20} 1,5321; d_4^{20} 1,2803; найдено *MR* 87,04; вычислено *MR* 86,76

Найдено %: C 39,88; 39,91; H 5,40; 5,38; Cl 19,68; 19,78
$C_{12}H_{20}Cl_2O_4S_2$. Вычислено %: C 39,66; H 5,50; Cl 19,53

18 *г* диметилового эфира восстановлены амальгамированным алюминием во влажном эфире. Получено 13,2 *г* метилового эфира α-меркапто-δ-хлорвалериановой кислоты с т. кип. 107—108° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4902; d_4^{20} 1,1933; найдено *MR* 44,23; вычислено *MR* 44,23

Найдено %: C 39,65; 39,68; H 5,92; 5,92
$C_6H_{11}ClO_2S$. Вычислено %: C 39,44; H 6,02

При растворении 5 *г* метилового эфира α-меркапто-δ-хлорвалериановой кислоты в 15%-ном едком натре происходило заметное разогревание. Через несколько минут раствор подкислен и проэкстрагирован хлороформом. Получено 2,5 *г* тетрагидротиофен-α-карбоновой кислоты; т. пл. 51—52° (из петролейного эфира). Литературные данные [7]: т. пл. 51°. Вещество не показывает депрессии температуры плавления с известным образцом тетрагидротиофен-α-карбоновой кислоты (см. ниже).

20 *г* сырой α-дитиоди-(δ-хлорвалериановой) кислоты восстановлены в растворе 100 *мл* уксусной кислоты при 40—50° цинком и соляной кислотой. Полученную α-меркапто-δ-хлорвалериановую кислоту не удается перегнать в вакууме, так как при этом происходит сильное выделение хлористого водорода и перегоняется смесь меркаптокислоты и тетрагидротиофен-α-карбоновой кислоты. После вымораживания тетрагидротиофен-α-карбоновой кислоты остаток нагрет при 150—160° до прекращения выделения хлористого водорода. Всего получено 11,5 *г* тетрагидротиофен-α-карбоновой кислоты с т. пл. 51—52°.

Тетрагидротиофен-α-карбоновая кислота. Раствор натриевой соли α, δ-дихлорвалериановой кислоты (из 8,6 *г* кислоты) и 6 *г* $Na_2S \cdot 9H_2O$ в 30 *мл* воды кипятился в течение 30 мин.; после охлаждения подкислен соляной кислотой и проэкстрагирован хлороформом. При перегонке в вакууме получено 5,3 *г* тетрагидротиофен-α-карбоновой кислоты с т. кип. 110—111° (2 *мм*); т. пл. 51—52°

Найдено %: C 45,28; 45,33; H 6,15; 6,12
$C_5H_8O_2S$. Вычислено %: C 45,45; H 6,06

2-Меркапто-7-хлоргептановая кислота. Реакция 42 *г* 1,1,7-трихлоргептена-1,13,5 *г* однохлористой серы и 120 *мл* концентрированной серной кислоты проведена аналогично, как для 1,1,5-трихлорпентена-1. Получено 38,5 *г* сырой 2-дитиоди-(7-хлоргептановой) кислоты. При восстановлении цинком и соляной кислотой в растворе уксусной кислоты получено небольшое количество ω-хлорэнантовой кислоты и 26,4 *г* 2-меркапто-7-хлоргептановой кислоты; т. кип. 144—146° (1 *мм*); n_D^{20} 1,5010; d_4^{20}1,1941; найдено *MR* 48, 48; вычислено *MR* 48,58

Найдено %: C 42,88; 42,82; H 6,55; 6,53
$C_7H_{13}ClO_2S$. Вычислено %: C 42,79; H 6,61

Метиловый эфир 2-меркапто-7-хлоргептановой кислоты кипит при 107—108° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4830; d_4^{20}1,1309; найдено *MR* 53,16; вычислено *MR* 53,32

Найдено %: C 45,55; 45,45; H 7,07; 7,04
$C_8H_{15}ClO_2S$. Вычислено %: C 45,60; H 7,12

ВЫВОДЫ

1. Однохлористая сера легко присоединяется к $RCH{=}CCl_2$ в присутствии безводного хлорного железа с образованием $(R\underset{|}{\overset{S-}{C}}HCCl_3)_2$. Присоединение двухлористой серы приводит к тем же дисульфидам с одновременным хлорированием $CCl_2{=}CH$-группы.

2. Присоединение однохлористой серы к $RHC{=}CCl_2$ в среде серной кислоты проходит по типу «сопряженных» реакций и приводит к α-дитиодикарбоновым кислотам $(R\underset{\underset{S-}{|}}{CH}{-}COOH)_2$.

3. α-Меркапто-δ-хлорвалериановая кислота при нагревании выделяет хлористый водород и превращается в тетрагидротиофен-α-карбоновую кислоту.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
28. XII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. W. J. Pope, J. L. B. Smith, J. Chem. Soc. 1921, 396.
2. Герм. пат. 840691; Chem. Zbl. 1953, 605.
3. И. Л. Кнунянц и А. В. Фокин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1955, 705.
4. M. S. Raasch, Амер. пат. 245141; Chem. Abstrs. 43, 16646a (1949).
5. И. Л. Кнунянц и Э. Г. Быховская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1955, 853.
6. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и В. И. Фирстов, Докл. АН СССР 78, 717 (1951).
7. L. Ernst, Ber. 20, 518 (1887).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 7

Б. М. МИХАЙЛОВ и *Н. С. ФЕДОТОВ*

БОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

СООБЩЕНИЕ 24.* ДЕЙСТВИЕ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И УКСУСНОГО АНГИДРИДА НА ФЕНИЛБОРДИХЛОРИД И ДИФЕНИЛБОРХЛОРИД

Химические свойства арилбордихлоридов очень мало изучены. Миаэлис систематически исследовал отношение арилбордихлоридов к воде, которой они реагируют с образованием арилборных кислот [1], изучил ействие спирта [2] и хлора [3] на фенилбордихлорид и действие метиата и этилата натрия на β-нафтилбордихлорид [1]. Еще меньшими свеениями мы располагаем о свойствах диарилборхлоридов. Михаэлис сследовал только действие воды на дифенилборхлорид, причем ошиочно, принял полученный им продукт с т. пл. 264—267° за дифенилборую кислоту [1], которая в действительности имеет т. пл. —35° [4].

Располагая простым способом получения ранее трудно доступных арилордихлоридов [5] и диарилборхлоридов [6], мы предприняли изучение ействия уксусной кислоты и уксусного ангидрида на фенилбордихлоид и дифенилборхлорид. При действии уксусной кислоты на фенилборлорид следовало ожидать получения смешанного ангидрида фенилборой и уксусной кислот — фенилборноуксусного ангидрида (I):

$$C_6H_5BCl_2 + 2CH_3COOH = C_6H_5B(OCOCH_3)_2 + 2HCl \qquad (I)$$

Однако в результате реакции между фенилбордихлоридом и 2 *мол* ксусной кислоты образуется не ангидрид (I), а смешанный ангидрид ксусной кислоты и фенилпироборной кислот (фенилпироборноуксусный нгидрид) (II). Это соединение может получиться путем отщепления уксусого ангидрида от двух молекул фенилборноуксусного ангидрида (I):

$$\begin{array}{c} C_6H_5 - \underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{B}} - O - \underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{B}} - C_6H_5 \end{array} \qquad (II)$$

Действие уксусного ангидрида на фенилбордихлорид также приводит получению фенилпироборноуксусного ангидрида (II)

$$C_6H_5BCl_2 + 2(CH_3CO)_2O \rightarrow C_6H_5 - \underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{B}} - O - \underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{B}} - C_6H_5$$

овершенно неожиданным оказалось поведение дифенилборхлорида по отноению к уксусной кислоте. В результате реакции образуется не норальный продукт — дифенилборноуксусный ангидрид, а фенилпироборноксусный ангидрид (II):

$$(C_6H_5)_2BCl \xrightarrow{CH_3COOH} (II).$$

* Сообщение 23 см. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 777.

В то же время, если действовать на дифенилборхлорид уксусным ангидридом, то в результате получается дифенилборноуксусный ангидрид (III):

$$(C_6H_5)_2BCl + (CH_3CO)_2O = (C_6H_5)_2BOCOCH_3 + CH_3COCl$$
(III)

Для выяснения механизма образования ангидрида (II) при реакции между дифенилборхлоридом и уксусной кислотой было изучено действие уксусной кислоты на ангидрид (IV). Оказалось, что последнее соединение под влиянием уксусной кислоты превращается в фенилпироборноуксусный ангидрид (II):

$$2(C_6H_5)_2BOCOCH_3 + 2CH_3COOH = C_6H_5-\underset{OCOCH_3}{\underset{|}{B}}-O-\underset{OCOCH_3}{\underset{|}{B}}-C_6H_5 + 2C_6H_6 + (CH_3CO)_2O$$

p-Хлорфенилбордихлорид при действии уксусной кислоты превращается в смешанный ангидрид укусной и *p*-хлорфенилпироборной кислот (IV):

$$p\text{-}ClC_6H_4BCl_2 + 2CH_3COOH \rightarrow p\text{-}ClC_6H_4-\underset{OCOCH_3}{\underset{|}{B}}-O-\underset{OCOCH_3}{\underset{|}{B}}-p\text{-}ClC_6H_4 \quad (IV)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все опыты проводились в атмосфере азота.

Действие уксусной кислоты на фенилбордихлорид. К 1,7 *г* (0,01 *мол*) фенилбордихлорида [5], растворенного в 15 *мл* абсолютного эфира, медленно прибавляли эфирный раствор 1 *г* (0,02 *мол*) уксусной кислоты. Выделившийся осадок в виде бесцветных игл отфильтровывался и сушился в вакууме. Получено 1,08 *г* фенилпироборноуксусного ангидрида (64,3% от теорет.) Вещество в запаянном капилляре размягчается при 175° и плавится при 177—178° (с разложением)

Найдено %: C 62,07; H 5,24; B 7,11
$C_{16}H_{16}B_2O_5$. Вычислено %: C 61,93; H 5,16; B 6,98

Действие уксусного ангидрида на фенилбордихлорид. К 3,3 *г* (0,02 *мол*) фенилбордихлорида [5], растворенного в 20 *мл* абсолютного эфира, медленно прибавлено 4,24 *г* (0,04 *мол*) уксусного ангидрида, растворенного в 10 *мл* абсолютного эфира. Осадок, выпавший через 10—15 мин. в виде бесцветных игл, отфильтровывался и сушился в вакууме. Получено 2,33 *г* (72,4%) фенилпироборноуксусного ангидрида. Вещество размягчается при 175°, плавится при 177—178° (с разложением) и не дает депрессии с образцом вещества, полученным в предыдущем опыте

Найдено %: B 7,01
$C_{16}H_{16}B_2O_5$. Вычислено %: B 6,98

Действие уксусного ангидрида на дифенилборхлорид. В трехгорлую колбочку на 50 *мл*, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и трубкой для ввода азота, помещали 2,5 *г* (0,01 *мол*) дифенилборхлорида [6], растворенного в 20 *мл* абсолютного эфира. К раствору хлорида медленно прибавляли 1,3 *г* (0,01 *мол*) уксусного ангидрида, растворенного в 5 *мл* абсолютного эфира. Через 10—15 мин. из эфирного раствора выкристаллизовался бесцветный мелкокристаллический осадок, который отфильтровывался и сушился. Получено 1,92 *г* (64%) дифенилборноуксусного ангидрида. Вещество в запаянном капилляре размягчается при 107° и плавится при 113—116° (с разложением)

Найдено %: C 75,11; H 5,99; B 4,92
$C_{14}H_{13}BO_2$. Вычислено %: C 75,06: H 5,84; B 4,83

Действие уксусной кислоты на дифенилборхлорид. К 2,4 *г* (0,01 *мол*) дифенилборхлорида [6], растворенного в 15 *мл* абсолютного эфира, медленно прибавляли 0,75 *г* (0,01 *мол*) уксусной кислоты, растворенной в 5 *мл* абсолютного эфира. Осадок, выпавший через 10—15 мин. в виде бесцветных игл, отфильтровывался и сушился в вакууме. Получено 1,18 *г* (63,4%) фенилпироборноуксусного ангидрида. Вещество в запаянном капилляре размягчается при 175° и плавится при 177—178° (с разложением). Вещество не дает депрессии температуры плавления в смешанной пробе с фенилпироборноуксусным ангидридом

Найдено %: B 6,86
$C_{16}H_{16}B_2O_5$. Вычислено %: B 6,98

Действие уксусной кислоты на дифенилборноуксусный ангидрид. К 1 *г* дифенилборноуксусного ангидрида, растворенного при нагревании в 35 *мл* абсолютного эфира, прибавляли 2,5 *г* уксусной кислоты (восьмикратный избыток). Через 10—15 мин. из эфирного раствора выделились бесцветные иглы фенилпироборноуксусного ангидрида в количестве 0,3 *г* (40%). Вещество в запаянном капилляре плавится при 177—178° (с разложением) и не дает депрессии температуры плавления в смешанной пробе с фенилпироборноуксусным ангидридом

Найдено %: B 6,99
$C_{16}H_{16}B_2O_5$. Вычислено %: B 6,98

Действие уксусного ангидрида на *p*-хлорфенилбордихлорид. К 2 *г* (0,01 *мол*) *p*-хлорфенилбордихлорида [5], растворенного в 20 *мл* абсолютного эфира, прибавляли эфирный раствор 1,2 *г* (0,02 *мол*) уксусной кислоты. Выделившийся в виде бесцветных игл осадок отфильтровывался и сушился под азотом. Получено 1,33 *г* (70%) *p*-хлорфенилпироборноуксусного ангидрида. Вещество в запаянном капилляре размягчается при 172° и плавится с разложением при 195—200°.

Найдено %: C 50,78; H 3,63; B 5,94; Cl 18,79
$C_{16}H_{14}B_2O_5Cl_2$. Вычислено %: C 50,73; H 3,72; B 5,71; Cl 18,75

ВЫВОДЫ

1. При действии уксусной кислоты или уксусного ангидрида на фенилбордихлорид получается фенилпироборноуксусный ангидрид.
2. Дифенилборхлорид реагирует с уксусным ангидридом с образованием дифенилборноуксусного ангидрида.
3. При действии уксусной кислоты на дифенилборхлорид сначала образуется дифенилборноуксусный ангидрид, который затем под действием уксусной кислоты превращается в фенилпироборноуксусный ангидрид.
4. *p*-Хлорфенилбордихлорид реагирует с уксусной кислотой с образованием *p*-хлорфенилпироуксусного ангидрида.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
28. XII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Michaelis, Ber. 27, 244 (1894).
2. A. Michaelis, P. Becker, Ber. 15, 180 (1882).
3. A. Michaelis, P. Becker, Ber. 13, 58 (1880).
4. Б. М. Михайлов и В. А. Вавер, Докл. АН СССР 102, 531 (1955).
5. Б. М. Михайлов и Т. В. Кострома, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 1144.
6. Б. М. Михайлов и Н. С. Федотов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 375.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 7

Б. М. МИХАЙЛОВ и Т. А. ЩЕГОЛЕВА

БОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

СООБЩЕНИЕ 25. О ДЕЙСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ НА Н.БУТИЛОВЫЙ ЭФИР Н.ПРОПИЛХЛОРБОРНОЙ КИСЛОТЫ

При взаимодействии эквимолекулярных количеств эфиров борорганических кислот и пятихлористого фосфора получаются эфиры арилхлорборных [1] и алкилхлорборных кислот [2]. Химические свойства этого нового типа борорганических соединений еще мало изучены. Исследованы превращения эфиров арилхлорборных кислот под влиянием магнийорганических соединений [3] и аминов [4]. В настоящем сообщении излагаются результаты исследования реакций между н.бутиловым эфиром н.пропилхлорборной кислоты (I) и органическими кислотами.

При действии уксусной кислоты на эфир н.пропилхлорборной кислоты следовало ожидать образования смешанного ангидрида (II)

$$\underset{\text{(I)}}{n\text{-}C_3H_7B\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown OC_4H_9\end{matrix}} + CH_3COOH \rightarrow \underset{\text{(II)}}{n\text{-}C_3H_7B\begin{matrix}\diagup OCOCH_3\\ \diagdown OC_4H_9\end{matrix}} + HCl \qquad (1)$$

или продуктов его симметризации — н.бутилового эфира н.пропилборной кислоты (III) и н.пропилборноуксусного ангидрида (IV)

$$2n\text{-}C_3H_7B\begin{matrix}\diagup OCOCH_3\\ \diagdown OC_4H_9\end{matrix} \rightarrow \underset{\text{(III)}}{n\text{-}C_3H_7B(OC_4H_9)_2} + \underset{\text{(IV)}}{n\text{-}C_3H_7B(OCOCH_3)_2} \qquad (2)$$

Изучение реакции показало, что она протекает более сложно, и превращения, выражаемые уравнениями (1) и (2), представляют лишь ее первые стадии. В продуктах реакции между н. бутиловым эфиром н.пропилхлорборной кислоты и уксусной кислотой, взятыми в равномолекулярных количествах по 0,14 *мол*, было найдено только одно из ожидаемых веществ — н.бутиловый эфир н.пропилборной кислоты (III), причем не в количестве, отвечающем уравнениям (1) и (2), а в значительно меньшем (0,036 *мол*); кроме него были выделены н.пропилпироборноуксусный ангидрид (V) (в количестве 0,042 *мол*), хлористый бутил (0,036 *мол*), бутилацетат (0,01 *мол*) и $\sim 1/3$ исходной уксусной кислоты.

н.Пропилпироборноуксусный ангидрид (V), очевидно, образуется в результате отщепления уксусного ангидрида от н. пропилборноуксусного ангидрида (IV), первоначально возникающего при симметризации смешанного эфира (II)

$$2n\text{-}C_3H_7B(OCOCH_3)_2 \rightarrow n\text{-}C_3H_7-\underset{\substack{|\\OCOCH_3}}{B}\overset{O}{\frown}\underset{\substack{|\\OCOCH_3}}{B}-C_3H_7 + (CH_3CO)_2O. \quad (3)$$

(V)

Таков же, видимо, механизм образования ацетата пироборной кислоты, $(CH_3COO)_2B-O-B(OCOCH_3)_2$, при действии уксусного ангидрида на борную кислоту или уксусной кислоты на треххлористый бор [5]. В этом случае первоначально образуется, вероятно, триацетат бора, который затем отщепляет уксусный ангидрид.

Так как н.пропилпироборноуксусного ангидрида (V) получается при реакции больше, а бутилового эфира н.пропилборной кислоты меньше, чем следует из уравнений (2) и (3), а, с другой стороны, уксусный ангидрид, образующийся по уравнению (3), отсутствует в продуктах реакции, то естественно было предположить, что наряду с вышеперечисленными превращениями происходит также дальнейшая реакция между н.пропилборной кислотой (III) и уксусным ангидридом. Опыт показал, что эфир н.пропилборной кислоты и уксусный ангидрид реагируют между собой только при нагревании, но в присутствии хлористого водорода эти вещества вступают в реакцию при комнатной температуре. В результате реакции эфир (III) превращается в н.пропилпироборноуксусный ангидрид (V) (выход его составляет 82% от теорет.) и наряду с ним получаются хлористый ацетил, бутилацетат, уксусная кислота и в небольшом количестве хлористый бутил.

Механизм этой реакции, объясняющий возникновение указанных веществ, сводится, очевидно, к следующим последовательным превращениям. На первой стадии уксусный ангидрид и хлористый водород образуют уксусную кислоту и хлористый ацетил [6]

$$(CH_3CO)_2O + HCl \rightarrow CH_3COOH + CH_3COCl. \quad (4)$$

Затем образовавшаяся уксусная кислота вступает в реакцию с эфиром, согласно следующему уравнению:

$$2n\text{-}C_3H_7B(OC_4H_9)_2 + 4CH_3COOH \rightarrow (n\text{-}C_3H_7BOCOCH_3)_2O + 4C_4H_9OH + (CH_3CO)_2O \quad (5)$$

Бутиловый спирт, получившийся в реакции (5), с хлористым водородом дает хлористый бутил, причем в качестве связывающего воду средства служит хлористый ацетил, возникающий по уравнению (4); бутиловый спирт параллельно реагирует с хлористым ацетилом с образованием бутилацетата

$$\left.\begin{array}{l} C_4H_9OH + HCl \rightarrow C_4H_9Cl + H_2O \\ CH_3COCl + H_2O \rightarrow CH_3COOH + HCl \end{array}\right\} \quad (6)$$

$$C_4H_9OH + CH_3COCl \rightarrow CH_3COOC_4H_9 + HCl \quad (7)$$

Весь комплекс превращений, происходящих при взаимодействии эфира н.пропилборной кислоты и уксусного ангидрида в присутствии хлористого водорода, имеет место, очевидно, и при реакции между эфиром н.пропилхлорборной кислоты и уксусной кислотой, на первых стадиях которой возникают как эфир, так и уксусный ангидрид и хлористый водород (уравнения 1,2 и 3). В результате реакций (4) и (5) количество эфира н.пропилборной кислоты (III), получившегося по уравнению (2), уменьшается на 33,3%, а количество н. пропилпироборноуксусного ан-

гидрида (V) соответственно уравнению (5) возрастает на 16,7 %. Общее уравнение реакции представится в следующем виде:

$$3n\text{-}C_3H_7B\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown OC_4H_9\end{matrix} + 3CH_3COOH \rightarrow n\text{-}C_3H_7B(OC_4H_9)_2 +$$

$$+ (n\text{-}C_3H_7BOCOCH_3)_2O + CH_3COCl + C_4H_9OH + 2HCl, \qquad (8)$$

которое дополняется уравнениями (6) и (7).

Относительные количества хлористого бутила и бутилацетата, образующихся по уравнениям (6) и (7), определяются условиями реакции. При наличии в реакционной смеси большого количества хлористого ацетила и сравнительно незначительного количества хлористого водорода, как это имеет место в реакции между эфиром н. пропилборной кислоты и уксусным ангидридом, поскольку вводимый в реакционную смесь хлористый водород расходуется в данном случае преимущественно в реакции (4), получается много бутилацетата (уравнение 7) и мало хлористого бутила. При реакции между эфиром н. пропилхлорборной кислоты (I) и уксусной кислотой в реакционной смеси относительно больше содержится хлористого водорода, а потому больше образуется хлористого бутила, а хлористый ацетил в результате расходуется на связывание воды (уравнение 6).

Если в реакции между эфиром н.пропилхлорборной кислоты и уксусной кислотой не принимать во внимание образование бутилацетата, которого получается очень мало (в 4 раза меньше чем хлористого бутила), то тогда реакция выразится следующим уравнением:

$$3n\text{-}C_3H_7B\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown OC_4H_9\end{matrix} + 2CH_3COOH \rightarrow n\text{-}C_3H_7B(OC_4H_9)_2 +$$

$$+ (n\text{-}C_3H_7BOCOCH_3)_2O + C_4H_9Cl + HCl \qquad (9)$$

Согласно этому уравнению на 3 молекулы хлорэфира расходуется 2 молекулы уксусной кислоты. В опытах отношение хлорэфира и уксусной кислоты, вступивших в реакцию, составляло 3 : 2,3. Если учесть, что при выделении указанной кислоты из реакционной смеси неизбежны потери, то следует признать, что это отношение находится в хорошем согласии с уравнением (9).

Взаимодействие н. бутилового эфира н.пропилхлорборной кислоты и пропионовой кислоты протекает аналогично. В результате получается эфир н.пропилборной кислоты, н.пропилпироборнопропионовый ангидрид (VI), хлористый бутил и в небольшом количестве бутиловый эфир пропионовой кислоты

$$\begin{matrix} & & O & & \\ & \diagup & & \diagdown & \\ n\text{-}C_3H_7-B & & & & B-C_3H_7 \\ | & & & & | \\ OCOC_2H_5 & & & & OCOC_2H_5 \end{matrix} \qquad (VI)$$

н.Пропилпироборноуксусный (V) и н.пропилпироборнопропионовый (VI) ангидриды являются первыми представителями смешанных ангидридов алкилборных и жирных кислот.

Была сделана попытка получить н.бутиловый эфир н.пропилпироборной кислоты. С этой целью эфир н.пропилхлорборной кислоты подвергался действию воды, взятой в количестве 1 *мол* на 2 *мол* эфира. В ре-

льтате реакции вместо ожидаемого эфира н.пропилпироборной кислоты ла получена смесь ангидрида и н.бутилового эфира н.пропилборной слоты в отношении 1 : 3. Реакция выражается уравнением:

$$6n\text{-}C_3H_7B\begin{matrix} Cl \\ OC_4H_9 \end{matrix} + 3H_2O \rightarrow 3n\text{-}C_3H_7B(OC_4H_9)_2 + (n\text{-}C_3H_7BO)_3 + 6HCl. \quad (10)$$

едует отметить, что последние два вещества имеют очень близкие температуры кипения. Ангидрид н.пропилборной кислоты, полученный ми действием тионилхлорида на н.пропилборную кислоту, имеет кип. 59—61° (2 *мм*), тогда как н. бутиловый эфир н.пропилборной кисты кипит при 59—60° (2 *мм*). Поэтому узкокипящая фракция [59— ° (2 *мм*)], полученная при действии воды на эфир н.пропилхлорборной слоты, по данным анализа, соответствовала эфиру н.пропилпироборй кислоты, и лишь определение молекулярного веса показало, что а не является индивидуальным веществом, а представляет собой смесь ира и ангидрида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции с борорганическими соединениями проводились в атсфере азота.

Действие уксусной кислоты на н. бутиловый эфир н. пропилхлорборй кислоты. В четырехгорлую колбу, снабженную капельной воронкой, одом для азота и отводной трубкой, загружалось 23 *г* (0,14 *мол*) н.булового эфира н.пропилхлорборной кислоты [2] и к нему при перемеивании прибавлялось в течение 6 час. 8,5 *г* (0,14 *мол*) ледяной уксусной слоты. При этом наблюдалось выделение хлористого водорода, реакионная масса вначале не смешивалась, а затем после прибавления полоны уксусной кислоты становилась однородной. По окончании прилвления кислоты реакционная смесь охлаждалась. Выпавший при ом осадок отфильтровывался и промывался изопентаном. Получено ,3 *г* (0,042 *мол*) н.пропилпироборноуксусного ангидрида с т. пл. 68—74°.

Найдено %: C 49,58; 49,38; H 8,38; 8,41; B 9,10; 9,06
$C_{10}H_{20}B_2O_5$. Вычислено %: C 49,65; H 8,33; B 8,95

Фильтрат подвергался фракционированной перегонке. Получены слеующие фракции: фр. I, т. кип. 75—80°; 3,3 *г*; фр. II, т. кип. 113—120°; 2 *г*; фр. III, т. кип. 58—60° (2 *мм*); 8,5 *г*; фр. IV, т. кип. 105—109° *мм*); 1 *г*.

Фракция I представляла собой хлористый бутил (0,036 *мол*). После поорной перегонки хлорид имел т. кип. 77—78,5°; d_4^{20} 0,8831; n_D^{20} 1,4040; айдено *MR* 25,64; вычислено для C_4H_9Cl *MR* 25,54.

Фракция II представляла собой смесь уксусной кислоты и уксусноутилового эфира, которые разделялись обработкой водой. Смесь соержала 2,1 *г* (0,033 *мол*) уксусной кислоты (определялась титрованием одного раствора) и 1,0 *г* (0,01 *мол*) бутилацетата с т. кип. 122—124°; ^{20} 0,8822; n_D^{20} 1,3933; найдено *MR* 31,67; $C_6H_{12}O_2$ вычислено для *MR* 31,56.

Фракция III — н.бутиловый эфир н.пропилборной кислоты, который олучен в количестве 0,036 *мол*. Таким образом, 26% исходного хлорфира превратилось в эфир н.пропилборной кислоты.

Найдено %: B 5,73; 5,79
$C_{11}H_{25}BO_2$. Вычислено %: B 5,41

Фракция IV — н.пропилпироборноуксусный ангидрид (V), т. пл. 6—71°. Всего ангидрида (V) получено 11,3 *г*. Таким образом, 61% ис-

ходного хлорэфира превратилось в н. пропилпироборноуксусный ангидрид.

Действие уксусного ангидрида на н. бутиловый эфир н. пропилборной кислоты (в присутствии хлористого водорода). В смесь 20 *г* (0,1 *мол*) н. бутилового эфира н.пропилборной кислоты и 30,6 *г* (0,3 *мол*) уксусного ангидрида, помещенную в двугорлую колбу с вводом для газа и отводной трубкой, пропускался в течение 4 час. сухой хлористый водород. Через 30 мин. реакционная смесь становилась гомогенной, наблюдалось небольшое разогревание. На следующий день из реакционной массы удалялись низкокипящие вещества, которые улавливались в приемнике, охлаждаемом твердой двуокисью углерода. Остаток подвергался перегонке. Получено 9,9 *г* (0,041 *мол*) н.пропилпироборноуксусного ангидрида, что составляет 82% от теорет.; т. кип. 105—108° (2 *мм*); т. пл. 66—70°.

Собранные в охлажденном приемнике вещества подвергались фракционированной перегонке. Получено 4,5 *г* (0,058 *мол*) хлористого ацетила, т. кип. 49—50°; 1,2 *г* (0,013 *мол*) хлористого бутила (т. кип. 77—79°); d_4^{20} 0,8866; n_D^{20} 0,4000; найдено *MR* 25,31; вычислено для C_4H_9Cl *MR* 25,54 и 26,4 *г* фракции, кипевшей в пределах 116—123°, из которой после обработки водой выделено 11,1 *г* (0,186 *мол*) уксусной кислоты (определялась титрованием) и 16,4 *г* (0,155 *мол*) уксуснобутилового эфира (т. кип. 121—123°); d_4^{20} 0,8910; n_D^{20} 1,3957; найдено *MR* 31,30; вычислено для $C_6H_{12}O_2$ *MR* 31,56.

Действие пропионовой кислоты на н. бутиловый эфир н. пропилхлорборной кислоты. В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой, вводом для азота и отводной трубкой, загружалось 31,4 *г* (0,193 *мол*) н.бутилового эфира н.пропилхлорборной кислоты и к нему прибавлялось в течение 4 час. при перемешивании 14,3 *г* (0,193 *мол*) пропионовой кислоты. Наблюдалось выделение хлористого водорода. Образующаяся вначале эмульсия исчезала после прибавления половины пропионовой кислоты. По окончании прибавления реакционная смесь подвергалась фракционированной перегонке. Получено 5,3 *г* (0,058 *мол*) хлористого бутила; т. кип. 76—77,5°; 2,4 *г* (0,032 *мол*) пропионовой кислоты, т. кип. 136—139°; 1 *г* (0,008 *мол*) бутилпропионата, т. кип. 145—147°; 10,7 *г* (0,0505 *мол*) н.бутилового эфира н.пропилборной кислоты; т. кип. 59—61° (2 *мм*),

Найдено %: B 5,63; 5,56
$C_{11}H_{25}BO_2$. Вычислено %: B 5,41

и 13,2 *г* (0,0490 *мол*) н.пропилпироборнопропионового ангидрида; т. кип. 109—112° (2 *мм*); т. пл. 15—25°

Найдено %: C 53,66; 53,61; H 9,02; 9,02; B 7,65; 7,63
$C_{12}H_{24}B_2O_5$. Вычислено %: C 53,39 H 8,96; B 8,02

Действие воды на н.бутиловый эфир н.пропилхлорборной кислоты. В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой, вводом для азота и отводной трубкой, помещалось 11 *г* (0,0675 *мол*) н.бутилового эфира н.пропилхлорборной кислоты и затем прибавлялось при перемешивании в течение 2,5 час. 0,61 *г* (0,034 *мол*) воды, растворенной в смеси 10 *мл* абсолютного эфира и 5 *мл* сухого ацетона. По окончании прибавления растворители удалялись, и остаток перегонялся. Получено 8,5 *г* продукта с т. кип. 59,5—62° (2 *мм*), представляющего собой смесь ангидрида и н. бутилового эфира н. пропилборной кислоты в отношении 1 : 3.

Найдено %: C 62,16; 62,32; H 11,99: 11,90; B 8,13; 8,04;
найдено *M* 197,4; 196,6

$(C_3H_7BO)_3$. Вычислено %: C 51,54; H 10,09; B 15,47;
вычислено *M* 209,8

$C_{11}H_{25}BO_2$. Вычислено %: C 66,01; H 12,59; B 5,41;
вычислено M 200,1
$(C_3H_7BOC_4H_9)_2O$. Вычислено M 270

Ангидрид н.пропилборной кислоты. К 17,6 *г* (0,2 *мол*) н.пропилборной кислоты, помещенным в двугорлую колбу с вводом для азота и обратным холодильником, прибавлялись 71 *г* (0,6 *мол*) хлористого тионила. Смесь при этом вспенивалась и самопроизвольно охлаждалась. По окончании вспенивания реакционная смесь нагревалась на водяной бане в течение 2 час. После охлаждения отгонялся в вакууме водоструйного насоса избыток хлористого тионила, а остаток перегонялся. Получено 9,3 *г* ангидрида н. пропилборной кислоты (выход 67%); т. кип. 59—61° (2 *мм*); d_4^{20} 0,8864; n_D^{20} 1,4105

Найдено %: C 51,40; 51,30; H 9,99; 9,84; B 15,08; 15,25
C_3H_7BO. Вычислено %: C 51,54; H 10,09; B 15,47

ВЫВОДЫ

1. При действии уксусной кислоты на н.бутиловый эфир н.пропилхлорборной кислоты образуются н.бутиловый эфир н.пропилборной кислоты, н.пропилпироборноуксусный ангидрид, хлористый бутил и бутиловый эфир уксусной кислоты.

2. При действии пропионовой кислоты на н.бутиловый эфир н.пропилхлорборной кислоты образуются н.бутиловый эфир н.пропилборной кислоты, н.пропилпироборнопропионовый ангидрид, хлористый бутил и бутиловый эфир пропионовой кислоты.

3. Выяснен механизм реакций между органическими кислотами и эфиром н.пропилхлорборной кислоты.

4. н.Бутиловый эфир н.пропилборной кислоты реагирует с уксусным ангидридом в присутствии хлористого водорода с образованием н.пропилпироборноуксусного ангидрида, бутилового эфира уксусной кислоты, хлористого бутила и хлористого ацетила.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
28. XII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Михайлов и Т. В. Кострома, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 376.
2. Б. М. Михайлов и Т. А. Щеголева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 508.
3. Б. М. Михайлов, Т. В. Кострома и Н. С. Федотов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 589.
4. Б. М. Михайлов и Т. В. Кострома, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 646.
5. W. Gerrard, M. Wheelans, Chemistry and Industry, 1954, 758.
6. A. Colson, Ann. chimie [7], 12, 255 (1897).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 7

Х. М. МИНАЧЕВ, Н. И. ШУЙКИН и В. Л. ВИНОГРАДОВ

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛАТИНЫ В УСЛОВИЯХ АРОМАТИЗАЦИИ БЕНЗИНА ПРИ АТМОСФЕРНОМ И ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИЯХ ВОДОРОДА

За последние годы нами уделялось значительное внимание исследованию каталитических свойств Pt-, Pd-, Rh-, Ru-, Ni- и Co-катализаторов на различных носителях в превращениях углеводородов различных классов [1—10]. При этом были достаточно подробно исследованы активность и стабильность катализаторов с малым содержанием металла в условиях ароматизации цельных бензинов и бензиновых фракций как в лабораторных, так и в опытно-промышленных условиях. В результате этих исследований удалось установить ряд закономерностей, характеризующих зависимость активности и стабильности катализаторов, приготовленных на основе металлов VIII группы, от содержания в них металла, от способов их приготовления и от условий их использования. Эти закономерности дают возможность осуществлять рациональный подбор катализаторов гидро- и дегидрогенизации углеводородов и уже позволили значительно шире применять в каталитической практике дорогостоящую платину, что стало практически возможным вследствие резкого снижения содержания ее в катализаторах. Одним из завершений проведенных исследований явилось применение низкопроцентных платиновых катализаторов в производстве толуола и авиабензинов [9, 10] по методу, разработанному Зелинским и Шуйкиным.

В результате исследования превращений индивидуальных углеводородов и их естественных смесей (цельных бензинов и различных бензиновых фракций) в присутствии Pt, Pd, Rh и Ru [11—15], отложенных на окисях алюминия, кремния и алюмосиликата при повышенных температурах и давлениях водорода в проточной системе, было установлено, что в принятых условиях (450—480° и 25—50 *атм* давления водорода) эти углеводороды претерпевают такие глубокие изменения, которые при 300° и атмосферном давлении или совершенно не наблюдаются или выражены весьма слабо. В этих работах были получены новые данные о направлении и характере превращений цикланов и алканов и об устойчивости катализаторов при проведении реакции под давлением водорода.

В настоящей работе мы поставили перед собой задачу исследовать активность и стабильность 4%-ного платинированного угля в условиях ароматизации бензиновой фракции при атмосферном давлении и различных температурах и активность и стабильность 0,8%-ного платинированного угля в условиях ароматизации той же фракции при повышенных температуре и давлении водорода с целью сопоставления полученных данных. Концентрация платины в катализаторе, предназначенном для работы при атмосферном давлении, была нами принята заведомо более высокой (4%) по сравнению с концентрацией платины (0,8%) в катализаторе, проводившем ароматизацию при повышенном давлении, вслед-

вие опасения быстрой инактивации Pt—C катализатора с весьма малым содержанием металла при работе его в отсутствие повышенного давления водорода.

Результаты проведенного исследования показали, что наиболее активным и стабильным оказался 0,8% Pt—C-катализатор, работавший при 460° и 20 *атм* и показавший высокую производительность (76 *л* бензина на 1 *г* Pt), которая в 6,5 раза превысила производительность 4%-ного Pt—C-катализатора. Подобное различие в поведении обоих катализаторов, по-видимому, объясняется тем, что органические серусодержащие соединения, присутствующие в исходной фракции, значительно быстрее отравляют катализатор, работающий при атмосферном давлении. Инактивирующее действие этих соединений на катализатор, работающий при повышенном давлении водорода, сказывается значительно медленнее.

Интересно также отметить, что оба катализатора, кроме реакции дегидрогенизации шестичленных цикланов, иных реакций не проводят, превращения углеводородов других классов в присутствии этих катализаторов практически не имеют места. Между тем, как это было показано нами ранее [11—15], в присутствии таких катализаторов, как Pt—SiO_2, Pt—Al_2O_3 и Pt—$Al_2O_3 \cdot SiO_2$, происходит дополнительное образование ароматических углеводородов за счет дегидроциклизации н.парафинов и дегидроизомеризации пятичленных цикланов. Таким образом, в данном случае лишний раз подтвердилась важная роль носителей при превращении бензиновых фракций в присутствии окиснометаллических катализаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оба образца катализатора готовились пропитыванием активированного угля, отмытого от ионов OH, высушенного при 120—125° раствором платинохлористоводородной кислоты соответствующей концентрации. Приготовленные таким образом катализаторы после 2-часового стояния сушились при 120—125° в течение 6 час. и восстанавливались электролитическим водородом при постепенном повышении температуры до 315—320° в течение 12 час. Активность восстановленных катализаторов проверялась проведением над ними 15 *мл* циклогексана с объемной скоростью 0,32 $час^{-1}$ при 300—305° в слабом токе электролитического водорода. Как 4%-ный Pt—C-, так и 0,8%-ный Pt—C-катализаторы проявили высокую активность, дегидрируя циклогексан на 98,5 и 96,0% соответственно.

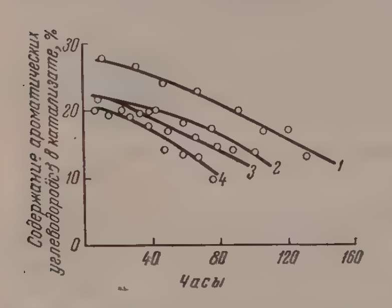
В качестве исходного продукта служила фракция с т. кип. 89,5—126°, выделенная из прямогонных бензинов Волжско-Уральских нефтей; она имела n_D^{20} 1,4040; d_4^{20} 0,7187 и содержала 0,017% серы. Групповой углеводородный состав фракции: 52,7% алканов, 14,6% циклопентановых, 23,5% циклогексановых и 5,6% ароматических углеводородов.

Опыты с 4%-ным платинированным углем проводились в обычной проточной установке при атмосферном давлении с объемной скоростью 0,30 $час^{-1}$ в слабом токе водорода при температурах 300, 325, 350, 375 и 400°. Опыты при указанных температурах проводились последовательно с одной и той же порцией катализатора. Температура повышалась на 25° после очередного снижения активности катализатора до определенного уровня. С катализатором, состоящим из 0,8% Pt на активированном угле, опыты проводились также в установке проточного типа [12] при 460°, 20 *атм* H_2 с объемной скоростью 1,1 $час^{-1}$ и молярном отношении углеводородной смеси к водороду, равном 1 : 5. Содержание ароматических углеводородов в катализаторах определялось сернокислотным методом. Газообразные продукты катализа анализировались в аппарате ВТИ. При изучении активности и стабильности 4%-ного Pt—C в реактор

вводилось 100 *мл* катализатора с содержанием 0,98 *г* Pt, а при исследвании свойств 0,8%-ного Pt—C 50 *мл* (0,1 *г* Pt).

В таблице представлены суммарные данные, полученные при исслдовании обоих образцов платинированного угля. На фигуре показан изменения активности катализаторов в зависимости от продолжител ности их работы при различных температурах.

Как видно из данных таблицы, активность 4%-ного Pt—C-катализ тора при всех температурах значительно ниже, чем активность 0,8% ного Pt—C, проводившего реакцию по давлением водорода. При последова тельном повышении температуры пр ведения опытов под обыкновенным да лением активность 4%-ного платин вого катализатора хотя и восстанавли вается однако она все же не достига уровня активности 0,8%-ного Pt—C Как следует из фигуры, активность стабильность 0,8%-ного Pt—C, пров дившего процесс под давлением 20 *ат* водорода, оказывается значительно б лее высокой, чем 4%-ного Pt—C в у ловиях обыкновенного давления. Ка тализатор с содержанием 4% Pt — проводил процесс в течение 390 час за это время над ним было пропущ но 11,39 *л* исходной фракции, ч в пересчете на 1 *г* платины соста ляет 11,62 *л*. Образец, содержащий 0,8% Pt—C на угле, проводи ароматизацию фракции с т. кип. 89,5—126° того же Волжско-Урал ского бензина под давлением 20 *атм* водорода в продолжение 152 час за это время он ароматизировал 7,60 *л* исходной фракции, что в пер



Фиг. Изменение активности катализаторов со временем: *1* — 0,8% Pt — C, 460°, 20 *атм* H_2; *2* — 4% Pt — C, 300°, 1 *атм* H_2; *3* — 4% Pt — C, 350°, 1 *атм* H_2; *4* — 4% Pt — C, 400°, 1 *атм* H_2

Таблица

Результаты исследования образцов платиновых (на угле) катализаторов при различных температурах и давлениях водорода

Условия проведения опытов	Катализатор					
	4%-ный Pt — C					0,8%-ны Pt — C
Температура опыта в °C	300	325	350	375	400	460
Давление водорода в *атм*	Атмосферное					20
Количество пропущенного бензина в *мл*	3255	1170	2800	1900	2240	7600
Содержание ароматических углеводородов в катализатах в %: в начале работы катализатора	22,0	18,0	22,0	20,0	20,0	27,5
Содержание ароматических углеводородов в катализатах в %: в конце работы катализатора	12,0	11,0	10,5	12,0	10,0	12,5
Время работы катализаторов в часах	110	39	99	64	78	152

счете на 1 *г* платины составляет 76,0 *л*. Таким образом, катализат 0,8% Pt—C оказался в условиях повышенного давления более производи тельным, чем катализатор, содержащий 4% Pt на угле под обыкновенны давлением, так как он за время в 2,5 раза меньшее ароматизировал 6,5 раза большее количество бензина в пересчете на 1 *г* платины. След вательно, при ароматизации фракции, выделенной из бензинов Вол ско-Уральской нефти, более целесообразным является проведение пр цесса под давлением водорода в проточной системе.

ВЫВОДЫ

Проведено сравнительное изучение каталитических свойств двух атиновых катализаторов в условиях ароматизации фракции с т. кип. 9,5—125°, выделенной из бензина Волжско-Уральской нефти. При этом оказано, что наиболее активным и стабильным является катализатор, одержащий 0,8% Pt на активированном угле, проводивший реакцию егидрогенизации под давлением водорода 20 *атм* и 460°.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
3. I. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Рубинштейн, Х. М. Миначев и Н. И. Шуйкин, Докл. АН СССР **62**, 497 (1948).
2. А. М. Рубинштейн, Х. М. Миначев и Н. И. Шуйкин, Докл. АН СССР **67**, 287 (1949).
3. Х. М. Миначев и Н. И. Шуйкин, Докл. АН СССР **72**, 61 (1950).
4. А. М. Рубинштейн, Х. М. Миначев и Н. И. Шуйкин, Докл. АН СССР **71**, 1073 (1950).
5. Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев и А. М. Рубинштейн, Докл. АН СССР **79**, 89 (1951).
6. Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев и И. Д. Рождественская, Докл. АН СССР **72**, 911 (1950).
7. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин и И. Д. Рождественская, Докл. АН СССР **76**, 543 (1950).
8. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин и И. Д. Рождественская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1954**, 338.
9. Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев, С. С. Новиков, Н. Ф. Кононов и И. Л. Гаранин, Журн. прикладной химии, в печати.
10. Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев, И. Л. Гаранин, С. С. Новиков и Н. Ф. Кононов, Журн. прикладной химии, в печати.
11. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, Е. Д. Тулупова и Ю. П. Егоров, Докл. АН СССР **99**, 777 (1954).
12. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, Л. М. Феофанова, Е. Г. Трещова и Т. П. Юдкина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1954**, 1067.
13. Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев, Л. М. Феофанова, Е. Г. Трещова, Т. П. Юдкина и А. Е. Агрономов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1955**, 50.
14. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, М. А. Ряшенцева и Н. Ф. Кононов, Изв. АН СССР, Отд. хим н. **1957**, 1223.
15. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, Н. Ф. Кононов и И. Л. Гаранин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1957**, 1472.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 7

И. Н. НАЗАРОВ и Ж. А. КРАСНАЯ

К СИНТЕЗУ КЕТОНОВ ПОЛИЕНОВОГО ТИПА ПИРОЛИЗОМ АЦЕТОАЦЕТАТОВ

Известно, что при нагревании ацетоуксусного эфира (и его гомологов со спиртами аллильного типа получаются γ,δ-непредельные кетоны реакция сопровождается аллильной перегруппировкой и выделение двуокиси углерода [1]

$$>\underset{}{\overset{OH}{\overset{|}{C}}}-CH=CH_2 \xrightarrow[t^\circ]{CH_3COCH_2COOC_2H_5} >C=CHCH_2CH_2COCH_3 + CO_2 + C_2H_5OH.$$

В 1943 г. Кимел и Коп показали, что ацетоацетаты спиртов аллильного типа, получаемые действием дикетена на эти спирты, при нагревании декарбоксилируются с одновременной аллильной перегруппировкой, и в результате также получаются γ,δ-непредельные кетоны [2

$$>\overset{OH}{\overset{|}{C}}-CH=CH_2 \xrightarrow{(CH_2CO)_2} >\overset{OCOCH_2COCH_3}{\overset{|}{C}}-CH=CH_2 \xrightarrow[-CO_2]{t^\circ} >C=CHCH_2CH_2COCH_3$$

В 1953 г. Кимел [3] и в 1954 г. Лацей [4], независимо друг от друга, нашли, что ацетоацетаты этинилкарбинолов при нагревании также подвергаются пиролизу с выделением двуокиси углерода, при этом получаются диеноны следующего строения:

$$>\overset{OH}{\overset{|}{C}}-C\equiv CH \xrightarrow{(CH_2CO)_2} >\overset{OCOCH_2COCH_3}{\overset{|}{C}}-C\equiv CH \xrightarrow[-CO_2]{t^\circ} >C=CH-CH=CHCOCH_3$$

Мы заинтересовались реакцией пиролиза ацетоацетатов этинилкарбинолов с точки зрения возможности применения этой реакции к ацетоацетатам ениновых и полиениновых спиртов типа

$$-CH=CH-\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{OCOCH_2COCH_3}{\overset{|}{C}}}}-C\equiv CH,$$

на которых эта реакция совершенно не изучалась. Если бы пиролиз ацетоацетатов такого типа сопровождался внутримолекулярной перегруппировкой в сторону ацетиленовой связи и при этом образовались α,β-непредельные кетоны, то можно было бы наращивать полиеновую цепочку, используя простые реакции: конденсацию α,β-ненасыщенного кетона с ацетиленом, пиролиз ацетоацетата образующегося карбинола, конденсацию полученного кетона с ацетиленом и т. д. по схеме:

$$-CH=CH-\underset{CH_3}{\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}}\xrightarrow{CH\equiv CH}-CH=CH-\underset{CH_3}{\overset{OH}{C}}-C\equiv CH\xrightarrow{(CH_2CO)_2}$$

$$\rightarrow -CH=CH-\underset{CH_3}{\overset{OCOCH_2COCH_3}{C}}-C\equiv CH\rightarrow -CH=CH-\underset{CH_3}{C}=CH-CH=\underset{CH_3}{CHCO}\xrightarrow{CH\equiv CH}$$

$$\rightarrow -CH=CH-\underset{CH_3}{C}=CH-CH=CH-\underset{CH_3}{\overset{OH}{C}}-C\equiv CH\xrightarrow{(CH_2CO)_2}\text{ и т. д.}$$

В качестве простейшего модельного примера для исследования мы избрали 2,4-диметил-2-гексен-5-ин-4-ол (I), который получался с 40%-ным выходом действием ацетиленида лития на окись мезитила в растворе жидкого аммиака [5]:

$$(CH_3)_2C=CHCOCH_3\xrightarrow[Li,NH_3]{CH\equiv CH}(CH_3)_2C=CH-\underset{CH_3}{\overset{OH}{C}}-C\equiv CH\quad(I)$$

При взаимодействии спирта (I) с дикетеном, в присутствии каталитического количества триэтиламина, был получен его ацетоацетат (II) с выходом 68%

$$\underset{(I)}{(CH_3)_2C=CH-\underset{CH_3}{\overset{OH}{C}}-C\equiv CH}\xrightarrow[(C_2H_5)_3N]{(CH_2CO)_2}\underset{(II)}{(CH_3)_2C=CH-\underset{CH_3}{\overset{OCOCH_2COCH_3}{C}}-C\equiv CH}\xrightarrow{130-145^\circ}$$

$$\longrightarrow\underset{(III)}{(CH_3)_2\overset{CH_2COCH_3}{C}-CH=\underset{CH_3}{C}-C\equiv CH}\xrightarrow{H_2/Pt}\underset{(IV)}{(CH_3)_2\overset{CH_2COCH_3}{C}-CH_2-\underset{CH_3}{CH}-C_2H_5}$$

Ацетоацетат (II) при нагревании до 130—145° подвергался пиролизу с энергичным выделением двуокиси углерода (95% от теорет.). Продукт после пиролиза содержал значительное количество ацетона, который образуется, по-видимому, в результате побочной реакции:

$$(CH_3)_2C=CH-\underset{CH_3}{\overset{OCOCH_2COCH_3}{C}}-C\equiv CH\xrightarrow{145^\circ}$$

$$(CH_3)_2C=CH-\underset{CH_2}{\overset{\parallel}{C}}-C\equiv CH+CO_2+CH_3COCH_3$$

Из продуктов пиролиза с выходом 22% было выделено индивидуальное вещество с т. кип. 73—75° (7 *мм*); n_D^{20} 1,4690, которое дает семикарбазон

с т. пл. 116—117° и положительную реакцию на присутствие ацетиленового водорода с аммиачным раствором азотнокислого серебра.

Совокупность физических и химических свойств (низкая температура кипения, низкий показатель преломления, присутствие ацетиленовой связи) приводит к выводу, что пиролиз ацетоацетата (II) сопровождается внутримолекулярной перегруппировкой с участием не тройной, а двойной связи, и при этом образуется разветвленный ацетиленовый кетон (III). Аналогичный результат получается также при совместном нагревании карбинола (I) с ацетоуксусным эфиром:

$$(CH_3)_2C=CH-\underset{CH_3}{\overset{OH}{C}}-C\equiv CH \xrightarrow[t^\circ]{CH_3COCH_2COOC_2H_5}$$
(I)

$$\rightarrow (CH_3)_2\overset{CH_2COCH_3}{C}-CH=\underset{CH_3}{C}-C\equiv CH + CO_2 + C_2H_5OH$$
(III)

В результате этой реакции с выходом 20% образуется тот же ненасыщенный кетон (III).

Для подтверждения такого направления реакции непредельный кетон (III) полностью гидрировался в предельный кетон (IV), а затем был осуществлен встречный синтез кетона (IV) по следующей схеме:

$$(CH_3)_2C=CHCOCH_3 \xrightarrow[41\%]{C_2H_5MgBr} (CH_3)_2C=CH-\underset{CH_3}{\overset{OH}{C}}-C_2H_5 \xrightarrow{(CH_2CO)_2}$$
(V)

$$\rightarrow (CH_3)_2C=CH-\underset{CH_3}{\overset{OCOCH_2COCH_3}{C}}-C_2H_5 \xrightarrow[15\%]{95-105^\circ} (CH_3)_2\overset{CH_2COCH_3}{C}-CH=\underset{CH_3}{C}-C_2H_5 \rightarrow$$
(VI) (VII)

$$\xrightarrow{H_2/Pt} (CH_3)_2\overset{CH_2COCH_3}{C}-CH_2-\underset{CH_3}{CH}-C_2H_5$$
(IV)

Окись мезитила при действии этилмагнийбромида с выходом 41% превращается в карбинол (V), из которого при взаимодействии с дикетеном легко получается ацетоацетат (VI). Последний без перегонки вследствие разложения при низкой температуре подвергался пиролизу, в результате которого с выходом 15% выделен непредельный кетон (VII). При гидрировании кетона (VII) получен описанный выше предельный кетон (IV). Семикарбазоны обоих образцов кетона (IV), полученных двумя различными путями, плавились при 134—135° и не дали депрессии при совместном плавлении.

Интересно было также исследовать реакцию пиролиза на примере ацетоацетата 2,6-диметилокта-2,4-диен-7-ин-6-ола (VIII), полученного

ранее в нашей лаборатории конденсацией ацетилена с 2-метилгепта-2,4-диен-6-оном [6]

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C=CH-CH=CH-\underset{CH_3}{\overset{OH}{C}}-C\equiv CH \xrightarrow{(CH_2CO)_2}$$

(VIII)

$$\rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C=CH-CH=CH-\underset{CH_3}{\overset{OCOCH_2COCH_3}{C}}-C\equiv CH \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!\overset{CH_2COCH_3}{C}-CH=CH-CH=\underset{CH_3}{C}-C\equiv CH$$

(X)

или

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C=CH-CH=CH-\underset{CH_3}{\overset{CH_2COCH_3}{C}}-C\equiv CH$$

(XI)

Действием дикетена на карбинол (VIII) в присутствии триэтиламина был получен ацетоацетат (IX), который без выделения подвергался пиролизу при температуре 110—140°.

Из продуктов реакции, сопровождающейся сильным осмолением, выделено с выходом 19,4% индивидуальное вещество с т. кип. 74—76° (0,2 *мм*), которое дает положительную реакцию на присутствие ацетиленового водорода с аммиачным раствором азотнокислого серебра. На основании физических и химических свойств вещества (низкая температура кипения, низкий показатель преломления, присутствие ацетиленовой связи) можно сделать вывод, что вещество представляет собой разветвленный диениновый кетон (X) или (XI).

При совместном нагревании до температуры 135—155° карбинола (VIII) с ацетоуксусным эфиром выделяется двуокись углерода (100%) и отгоняется этиловый спирт. После перегонки получено с выходом 23% вещество, имеющее те же свойства и константы, что и описанный выше кетон (X) или (XI).

Как уже отмечено выше, при пиролизе очень легко протекают перегруппировки ацетоацетатов третичных аллиловых спиртов, при этом выделяется двуокись углерода и получаются соответствующие непредельные кетоны. Пиролиз ацетоацетатов третичных диеновых спиртов до настоящего времени оставался совершенно неизученным. Представляло интерес выяснить, будет ли при пиролизе в этом случае происходить перегруппировка с одновременным сдвигом двух двойных связей и образованием соответствующего диенового кетона.

Для выяснения этого вопроса мы синтезировали 5-метилгекса-1,3-диен-5-ол (XII) гидрированием в присутствии омедненного цинка [7] диметилвинилэтинилкарбинола, легко получаемого из ацетона и винилацетилена [8]

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!\overset{OH}{C}-C\equiv C-CH=CH_2 \xrightarrow{Zn-Cu} \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!\overset{OH}{C}-CH=CH-CH=CH_2 \xrightarrow[82\%]{(CH_2CO)_2}$$

(XII)

$$\rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!\overset{OCOCH_2COCH_3}{C}-CH=CH-CH=CH_2$$

(XIII)

Действием на карбинол (XII) дикетена в присутствии каталитическог количества триэтиламина с выходом 82% получается ацетоацетат (XIII) при нагревании которого до температуры 145° энергично выделяетс углекислый газ. После перегонки продуктов пиролиза с выходом 33% получен диеновый кетон (XIV), представляющий собой бесцветную жидкость с т. кип. 68—72° (8 *мм*), семикарбазон которого плавится при 113—114°. При гидрировании полученный кетон поглощает две молекулы водорода, превращаясь в предельный кетон (XVI) с т. кип. 62—64° (7 *мм*) семикарбазон которого плавится при 106—107°.

Мы ожидали, что строение диенового кетона, полученного при пиролизе ацетоацетата (XIII), может быть представлено либо формулой (XV) в случае перегруппировки с перемещением двух двойных связей либо формулой (XIV) в том случае, если этой перегруппировки не происходило

$$(CH_3)_2C(OCOCH_2COCH_3)-CH=CH-CH=CH_2 \quad (XIII)$$

$$\swarrow \qquad \searrow$$

$$(CH_3)_2C=CH-CH=CHCH_2CH_2COCH_3 \quad (XV)$$

$$(CH_3)_2C(CH_2COCH_3)-CH=CH-CH=CH_2 \quad (XIV)$$

$$\downarrow H_2$$

$$(CH_3)_2C(CH_2COCH_3)-C_4H_9 \quad (XVI)$$

Для определения строения полученного диенового кетона (XIV) был осуществлен встречный синтез кетонов (XIV) и (XV). Назаровым и Фишер [9] было установлено, что при действии на 5-метилгекса-1,3-диен-5-ол (XII) хлористого водорода происходит перегруппировка с замещением гидроксила на хлор, при этом атом хлора перемещается в δ-положение и получается преимущественно первичный диеновый хлорид (XVII). Эта перегруппировка происходит не менее чем на 80%, и трет. диеновый хлорид (XVIII) присутствует в количестве не более 20%, хотя изолировать в чистом виде его не удается

$$(CH_3)_2C(OH)-CH=CH-CH=CH_2 \xrightarrow{HCl} \quad (XII)$$

$$\rightarrow \left.\begin{array}{l} (CH_3)_2C=CH-CH=CHCH_2Cl \quad (XVII) \\ + \\ (CH_3)_2C(Cl)-CH=CH-CH=CH_2 \quad (XVIII) \end{array}\right\} \xrightarrow{CH_3COCHNaCOOC_2H_5}$$

$$(CH_3)_2C = CH - CH = CHCH_2CH_2COCH_3 \xrightarrow[Pd]{H} (CH_3)_2CH(CH_2)_5COCH_3$$

(XV) 48% (XIX)

$$\rightarrow + (CH_3)_2C(CH_2COCH_3) - CH = CH - CH = CH_2$$

(XIV) 8,4%

При действии натрацетоуксусного эфира на полученную таким образом смесь первичного и третичного хлоридов (XVII) и (XVIII) получается смесь кетонов (XV) и (XIV). Кетон (XV), получающийся в преобладающем количестве (выход 48%) из первичного диенового хлорида (XVII), имеет т. кип. 63—65° (2,5 *мм*); его семикарбазон плавится при 130—131°. При гидрировании этот кетон (XV) поглощает 2 *моля* водорода, превращаясь в 2-метилнонан-8-он (XIX) с т. кип. 78—79° (7 *мм*), семикарбазон которого плавится при 128—129°.

Кетон (XIV), получающийся в небольшом количестве (8,4%) из трет. диенового хлорида (XVIII), имеет т. кип. 71—75° (10 *мм*); его семикарбазон плавился при 113—114° и не дал депрессии при совместном плавлении с семикарбазоном описанного выше кетона (XIV), полученного пиролизом ацетоацетата 5-метилгекса-1,3-диен-5-ола (XIII). Следовательно, в результате пиролиза ацетоацетата (XIII) был получен только 4,4-диметилокта-5,7-диен-2-он (XIV), а диеновый кетон (XV) при этом совершенно не образуется.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2,4-Диметил-2-гексен-5-ин-4-ол (I). К ацетилениду лития, приготовленному из 9 *г* лития в 1500 *мл* жидкого аммиака, при температуре —55° в течение 3 час. прибавлено 69 *г* окиси мезитила в 400 *мл* абсолютного эфира. Смесь перемешивалась 3 часа при температуре ∼—50° и оставлена на ночь. После удаления аммиака добавлено 400 *мл* эфира, 550 *мл* воды и 90 *г* хлористого аммония. Продукт экстрагирован эфиром, промыт водой, высушен сульфатом магния и перегнан в вакууме. Получены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 42—55° (23 *мм*); n_D^{22} 1,4480; 23,6 *г*

Фр. II, т. кип. 67—73° (23 *мм*); n_D^{22} 1,4612; 35 *г*

После двукратной разгонки фракции II выделено 30 *г* 2,4-диметил-2-гексен-5-ин-4-ола (I) с т. кип. 71—73° (21 *мм*); n_D^{20} 1,4635. По литературным данным [5] т. кип. 73—74° (26 *мм*); n_D^{20} 1,4620.

Ацетоацетат 2,4-диметил-2-гексен-5-ин-4-ола (II). К смеси 10 *г* (0,081 *мол*) 2,4-диметил-2-гексен-5-ин-4-ола (I) и 5 капель триэтиламина в течение 15 мин. при перемешивании при комнатной температуре добавлено 7,5 *г* (0,089 *мол*) дикетена. Смесь нагревалась при 55—65° в течение 1 часа 15 мин., затем растворена в 60 *мл* эфира, промыта 5%-ным раствором соды, водой и высушена прокаленным сульфатом магния. После перегонки в вакууме получено 11,4 *г* (68%) ацетоацетата 2,4-диметил-2-гексен-5-ин-4-ола (II) с т. кип. 78—80° (0,06 *мм*); n_D^{20} 1,4760; d_4^{20} 0,9968; найдено *MR* 58,82; вычислено *MR* для энольной формы 57,86; для кетонной формы 56,81

Найдено %: C 69,15; 69,09; H 7,90; 7,96
$C_{12}H_{16}O_3$. Вычислено %: C 69,2 H 7,7

Пиролиз ацетоацетата 2,4-диметил-2-гексен-5-ин-4-ола (II). В колбу с термометром и обратным холодильником, соединенным с газометром для

измерения выделившегося газа, помещено 10 *г* ацетоацетата (II). Колба нагревалась на сплаве Вуда, и при температуре 135—145° началось энергичное выделение газа. В течение 45 мин. выделилось 840 *мл* двуокиси углерода. Затем температура в колбе понизилась до 130° вследствие образования ацетона, и выделение газа прекратилось. Поэтому обратный холодильник заменен прямым и образовавшийся ацетон (0,8 *г*) отогнан (т. кип. 58—60°; температура плавления 2,4-динитрофенилгидразона 123—125°). Затем продукт снова нагревался 20 мин. при 160—180° и при этом выделилось еще 310 *мл* двуокиси углерода. Всего выделилось 1150 *мл* двуокиси углерода (95% от теорет.).

Остаток в колбе (6,6 *г*) растворен в 50 *мл* эфира, промыт 5%-ным раствором соды, водой, высушен и перегнан в вакууме. Получено 1,7 *г* бесцветной жидкости с т. кип. 72—77° (7 *мм*); n_D^{21} 1,4700 и 3,8 *г* смолистого остатка.

Полученный 3,5,5-триметил-3-октен-1-ин-7-он (III) после повторной перегонки имел следующие константы: т. кип. 73—75° (7 *мм*); n_D^{20} 1,4690; d_4^{20} 0,8966; найдено *MR* 50,99; вычислено *MR* 50,45; выход 22%

Найдено %: C 80,67; 80,79; H 10,00; 9,71
$C_{11}H_{16}O$. Вычислено %: C 80,41; H 9,73

Кетон (III) дает положительную реакцию на ацетиленовый водород с аммиачным раствором азотнокислого серебра. Семикарбазон кетона (III) после перекристаллизации из 50%-ного этилового спирта плавился при 116—117°

Найдено %: N 19,12; 19,33
$C_{12}H_{19}ON_3$. Вычислено %: N 19,00

1,4 *г* кетона (III) подвергнуты исчерпывающему гидрированию в 8 *мл* абсолютного этилового спирта в присутствии Pt-катализатора. Поглотилось 680 *мл* водорода (20°, 735 *мм*), что соответствует 3 *мол* водорода на 1 *мол* кетона. После перегонки получен насыщенный кетон (IV) с т. кип. 69—70° (12 *мм*); n_D^{20}1,4443; d_4^{20}0,8539; найдено *MR* 53,01; вычислено *MR* 53,01

Найдено %: C 77,93; 77,92; H 12,49; 12,45
$C_{11}H_{22}O$. Вычислено %: C 77,65; H 12,9

Семикарбазон кетона (IV) имеет т. пл. 134—135° (из 70%-ного этилового спирта).

Найдено %: N 18,30; 18,19
$C_{12}H_{25}ON_3$. Вычислено %: N 18,50

Взаимодействие 2,4-диметил-2-гексен-5-ин-4-ола (I) с ацетоуксусным эфиром. Смесь 8,2 *г* (0,066 *мол*) 2,4-диметил-2-гексен-5-ин-4-ола (I) и 9 *г* (0,103 *мол*) ацетоуксусного эфира нагревалась на сплаве Вуда при 140—170°. В течение 1,5 часа отогналось 4,6 *мл* жидкости с т. кип. 62—72° и выделилось 1310 *мл* двуокиси углерода. После обычной обработки и перегонки в вакууме получено 2,2 *г* (20%) описанного выше непредельного кетона (III) [т. кип. 72—75° (7 *мм*); n_D^{20}1,4685], семикарбазон которого плавился при 116—117°.

Получение и пиролиз ацетоацетата 2,4-диметил-2-гексен-4-ола (VI). К смеси 10,5 *г* (0,082 *мол*) 2,4-диметил-2-гексен-4-ола (V) [10] [т. кип. 47—48° (10 *мм*); n_D^{22} 1,4462] и 4 капель триэтиламина прибавлено по каплям при 60° 8,0 *г* (0,094 *мол*) дикетена. При этой температуре смесь перемешивалась 30 мин. и затем была подвергнута пиролизу. Выделение двуокиси углерода началось при 80°, основная часть газа выделилась при температуре 95—105°. После выделения 1040 *мл* двуокиси углерода обратный холодильник заменен прямым и образовавшийся ацетон отогнан (получено 4,2 *г* ацетона с т. кип. 58—60°). Всего выделилось

1850 *мл* (100%) двуокиси углерода за 1,5 часа, причем в конце реакции температура в колбе была 125—130°. После обработки, как описано в предыдущем опыте, получены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 58—61° (95 *мм*); n_D^{21} 1,4453; 3,7 *г*

Фр. II, т. кип. 68—70° (8 *мм*); n_D^{21} 1,4474; 2 *г*

Смолистый остаток 2 *г*

Фракция I, представляющая собой летучую жидкость, содержит диеновый углеводород (2,4-диметил-2,4-гексадиен). Фракция II является 3,5,5-триметил-3-октен-7-оном (VII); n_D^{20} 1,4478; d_4^{20} 0,8598; найдено *MR* 52,34; вычислено *MR* 52,54. Семикарбазон кетона (VII) плавится при 128—129° (из спирта)

Найдено %: N 18,53; 18,70
$C_{12}H_{23}ON_3$. Вычислено %: N 18,63

1,65 *г* кетона (VII) растворены в 10 *мл* абсолютного этилового спирта и подвергнуты гидрированию в присутствии Pt-катализатора. Поглотилось 255 *мл* водорода (22°, 745 *мм*), что соответствует 1,02 *мол* водорода на 1 *мол* вещества. После перегонки получен 3,5,5-триметилоктан-7-он (IV) [т. кип. 69—70° (12 *мм*); n_D^{21} 1,4440], семикарбазон которого плавился при 134—135° и не дал депрессии с предыдущим образцом.

Взаимодействие 2,6-диметилокта-2,4-диен-7-ин-6-ола (VIII) с ацетоуксусным эфиром. Смесь 5,2 *г* (0,034 *мол*) 2,6-диметилокта-2,4-диен-7-ин-6-ола (VIII) и 9 *г* (0,069 *мол*) ацетоуксусного эфира нагревалась в атмосфере азота 1 час при температуре 135—155°. При этом выделилось 860 *мл* углекислого газа и отогналось 1,5 *мл* жидкости (т. кип. 70—77°). После обычной обработки продукт перегнан в вакууме. Получено 1,5 *г* кетона (X) или (XI) в виде жидкости желтого цвета с т. кип. 75—78° (0,25 *мм*); n_D^{20} 1,4970; d_4^{20} 0,9126; найдено *MR* 61,02; вычислено *MR* 59,25

Найдено %: C 82,20; 82,36; H 9,90; 9,77
$C_{13}H_{18}O$. Вычислено %: C 82,02; H 9,54

Смолистый остаток после перегонки 3,8 *г*.

Полученное вещество дает положительную реакцию на ацетиленовый водород с аммиачным раствором азотнокислого серебра. 2,4-Динитрофенилгидразон, семикарбазон и тиосемикарбазон полученного кетона выпадают в виде масла, закристаллизовать которое не удалось.

Получение и пиролиз ацетоацетата 2,6-диметилокта-2,4-диен-7-ин-6-ола (IX). К смеси 5 *г* (0,033 *мол*) 2,6-диметилокта-2,4-диен-7-ин-6-ола (VIII) [т. кип. 87—88° (6 *мм*); n_D^{21} 1,5120] и 3 капель триэтиламина в токе азота при перемешивании прибавлено 3,2 *г* (0,038 *мол*) дикетена. Смесь нагревалась 30 мин. при 60—70° и 30 мин. при 70—85°, после чего была подвергнута пиролизу. Выделение двуокиси углерода началось при 110°; основная часть выделилась при 110—140°. Всего выделилось 480 *мл* двуокиси углерода (60% от теорет.). В конце реакции температура была 170—180°.

После обычной обработки получен 1 *г* вещества с т. кип. 74—76°(0,2 *мм*); n_D^{20} 1,4978. Полученное вещество по константам и свойствам совпадает с кетоном (X) или (XI), описанным в предыдущем опыте. При проведении пиролиза в сухом вазелиновом масле выход кетона не повышается.

Ацетоацетат 5-метилгекса-1,3-диен-5-ола (XIII). К смеси 20*г* (0,178 *мол*) 5-метилгекса-1,3-диен-5-ола (XII) [т. кип. 42—43° (8 *мм*); n_D^{22} 1,4680] и 5 капель триэтиламина при 65° прибавлено по каплям при перемешивании 17,6 *г* (0,21 *мол*) дикетена. Смесь нагревалась 2 часа при 75—85°, после чего была подвергнута обычной обработке. Получено 28,7 *г* аце-

тоацетата 5-метилгекса-1,3-диен-5-ола (XIII) с т. кип. 77—79° (0,25 *мм*); n_D^{20} 1,4714; d_4^{20} 0,9851; найдено *MR* 54,06; вычислено *MR* для кетонной формы 53,73; для энольной формы 54,78; выход 82%

Найдено %: C 67,38; 67,34; H 8,43; 8,43
$C_{11}H_{16}O_3$. Вычислено %: C 67,33; H 8,22

Пиролиз ацетоацетата 5-метилгекса-1,3-диен-5-ола (XIII). 4,4-Диметилокта-5,7-диен-2-он (XIV). 12 *г* ацетоацетата 5-метилгекса-1,3-диен-5-ола (XIII) нагревались в колбе с обратным холодильником. При температуре 145° началось энергичное выделение газа. За 30 мин. выделилось 765 *мл* двуокиси углерода, затем температура стала падать вследствие образования легколетучей жидкости, и выделение двуокиси углерода прекратилось. Обратный холодильник заменен прямым, отогнано 1,2 *г* ацетона (т. кип. 58—60°, 2,4-динитрофенилгидразон имеет т. пл. 123—124°) и 1,6 *г* жидкости с т. кип. 105—110°, n_D^{20} 1,4664. Всего выделилось 1405 *мл* двуокиси углерода. В конце реакции температура была 180—190°. После обычной обработки получено 3,1 *г* 4,4-диметилокта-5,7-диен-2-она (XIV) в виде бесцветной жидкости с т. кип. 69—72° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4610; d_4^{20} 0,8634; найдено *MR* 48,26; вычислено *MR* 47,46; выход 33%

Найдено %: C 78,83; 79,02; H 10,68; 10,53
$C_{10}H_{16}O$. Вычислено %: C 78,91; H 10,59

Семикарбазон кетона (XIV) имеет т. пл. 113,5—114,5° (из 70%-ного этилового спирта)

Найдено %: N 20,13; 19,74
$C_{11}H_{19}ON_3$. Вычислено %: N 20,1

1,8 *г* диенового кетона (XIV) в 10 *мл* абсолютного этилового спирта гидрировались в присутствии Pd-катализатора. Поглотилось 575 *мл* водорода (19°, 746 *мм*), что соответствует 1,95 *мол* водорода на 1 *мол* вещества. После перегонки получен 4,4-диметилоктан-2-он (XVI) с т. кип. 62—64° (7 *мм*); n_D^{20} 1,4250; d_4^{20} 0,8256; найдено *MR* 48,41; вычислено *MR* 48,39. Семикарбазон кетона (XVI) плавится при температуре 106—107° (из 70%-ного метанола)

Найдено %: N 19,91; 19,86
$C_{11}H_{23}ON_3$. Вычислено %: N 19,72

4,4-Диметилокта-5,7-диен-2-он (XIV) и 2-метилнона-2,4-диен-8-он (XV). К натрацетоуксусному эфиру, приготовленному из 2,4 *г* натрия, 34 *мл* этилового спирта и 16,8 *г* (0,128 *мол*) ацетоуксусного эфира, при температуре —10° и перемешивании добавлено 11,2 *г* (0,086 *мол*) смеси диеновых хлоридов (XVII) и (XVIII) [т. кип. 55—57° (8 *мм*); n_D^{22} 1,5075] в 15 *мл* эфира. Затем смесь перемешивалась 4 часа при комнатной температуре и 1,5 часа при 60°. Этиловый спирт отогнан в вакууме, к остатку добавлено 60 *мл* 36%-ного раствора едкого натра, и смесь нагревалась 5 час. при 65—70°. Продукт при охлаждении ледяной водой подкислен концентрированной соляной кислотой (28 *мл*); вещество экстрагировано эфиром, промыто 5%-ным раствором бикарбоната натрия, водой и высушено сульфатом магния. После разгонки получены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 71—75° (10 *мм*); n_D^{18} 1,4640; 1,1 *г*

Фр. II, т. кип. 63—65° (2,5 *мм*); n_D^{20} 1,4850; 6,3 *г*

Смолистый остаток 3 *г*

Фракция I представляет собой 4,4-диметилокта-5,7-диен-2-он (XIV), семикарбазон которого плавился при 113—114° и не дал депрессии с описанным выше семикарбазоном диенона (XIV), полученным при пиролизе ацетоацетата 5-метилгекса-1,3-диен-5-ола (XIII).

Фракция II представляет собой 2-метилнона-2,4-диен-8-он (XV), т. кип. 64—65° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4840; d_4^{20} 0,8766; найдено *MR* 49,67; вычислено *MR* 47,46

Найдено %: C 79,13; 78,79; H 10,54; 10,54
$C_{10}H_{16}O$. Вычислено %: C 78,91; H 10,59

Семикарбазон кетона (XV) имеет т. пл. 130—131° (из 80%-ного этилового спирта)

Найдено %: N 20,39; 20,38
$C_{11}H_{19}ON_3$. Вычислено %: N 20,1

1,2 *г* 2-метилнона-2,4-диен-8-она (XV) в 8 *мл* абсолютного этилового спирта гидрировались в присутствии Pd-катализатора. Поглотилось 75 *мл* водорода (19°, 747 *мм*), что соответствует 1,95 *мол* водорода на *мол* вещества. После перегонки получен 2-метилнонан-8-он (XIX) т. кип. 78—79° (7 *мм*); n_D^{20} 1,4235; d_4^{20} 0,8204; найдено *MR* 48,57; вычислено *MR* 48,39. Семикарбазон кетона (XIX) плавился при 128—129° (из этилового спирта)

Найдено %: N 19,97; 19,97
$C_{11}H_{23}ON_3$. Вычислено %: N 19,72

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что пиролиз ацетоацетатов ениновых спиртов сопровождается внутримолекулярной перегруппировкой в сторону только двойной, а не тройной связи; при этом образуются лишь ениновые кетоны и совершенно не получается полиеновых кетонов:

$$>C=CH-\underset{CH_3}{\overset{OCOCH_2COCH_3}{C}}-C\equiv CH \xrightarrow{t^\circ} >\overset{CH_2COCH_3}{C}-CH=\underset{CH_3}{C}-C\equiv CH$$

2. Показано, что пиролиз ацетоацетата диметилбутадиенилкарбинола происходит без перегруппировки двойных связей с образованием соответствующего трет. диенового кетона:

$$(CH_3)_2\overset{OCOCH_2COCH_3}{C}-CH=CH-CH=CH_2 \xrightarrow{t^\circ} (CH_3)_2\overset{CH_2COCH_3}{C}-CH=CH-CH=CH_2$$

3. Описанные реакции пиролиза ацетоацетатов сопровождаются также процессами расщепления с образованием ацетона и соответствующих углеводородов:

$$>CH-\overset{OCOCH_2COCH_3}{C}< \longrightarrow >C=C< + CH_3COCH_3 + CO_2$$

Институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступило
8. I. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. M. F. Carrol, J. Chem. Soc. 1940, 704; 1940, 1266; 1941, 507.
2. W. Kimel, A. C. Cope, J. Amer. Chem. Soc. 65, 1942 (1943).
3. W. Kimel, Ам. пат. 2, 661, 368 (1953); Chem. Abstrs. 49, 1784 (1955).
4. R. N. Lacey, J. Chem. Soc. 1954, 826.
5. W. Oroshnik, A.D. Mebane, J. Amer. Chem. Soc. 71, 2062 (1949).
6. И. Н. Назаров и сотр., Докл. АН СССР, 114, 331 (1957)
7. И. Н. Назаров и Л. Б. Фишер, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1942, 150.
8. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1938, 638.
9. И. Н. Назаров и Л. Б. Фишер, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1948, 311.
10. R. Jacquemain, Ann. chimie 19, 522 (1944).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 7

В. В. КОРШАК, И. А. ГРИБОВА и М. А. АНДРЕЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

СООБЩЕНИЕ 4. О ПОЛИЭФИРАХ НЕКОТОРЫХ ФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ И ГИДРОХИНОНА

Ранее нами было показано [1], что при взаимодействии дихлорангидридов алкил- и арилфосфиновых кислот с гликолями, в присутствии связывающих хлористый водород средств, происходит образование полимерных эфиров. При нагревании эти полиэфиры подвергаются термической деструкции, приводящей к образованию мономерного циклического эфира. Мономерные циклические эфиры оказались способными полимеризоваться при нагревании в присутствии различных катализаторов. С увеличением числа метиленовых групп в звене полимера уменьшается склонность к образованию циклических эфиров при термической деструкции. Так, уже в случае полиэфира, полученного взаимодействием гексаметиленгликоля с дихлорангидридом метилфосфиновой кислоты, выделение циклического эфира представляет большую трудность.

Полученные нами ранее полимеры, цепь которых состояла, кроме кислорода и фосфора, из метиленовых групп, представляют собой вязкие густые жидкости. Введение различных заместителей в боковую цепь к фосфору существенно не изменяло свойства полимеров. Поэтому нам казалось интересным получить фосфорсодержащие полимеры, имеющие в составе своей цепи ароматические остатки. Кабачник, Российская и Новикова исследовали реакцию дихлорангидрида α-хлорметилфосфиновой кислоты с пирокатехином [2]. В результате этой реакции были выделены и охарактеризованы продукты взаимодействия дихлорангидрида 2-хлорметилфосфиновой кислоты с одной и двумя молекулами пирокатехина. Центфман и Врайт [3] получили в результате взаимодействия хлорангидридов некоторых фосфиновых кислот и диоксисоединений фосфорильные смолы, которые представляли собой твердые, прозрачные полимеры.

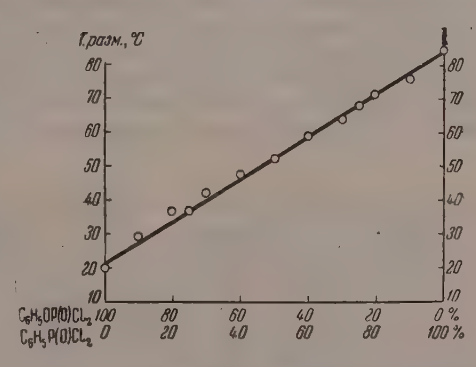
Нами были получены полиэфиры метилфосфиновой, фенилфосфиновой, феноксифосфиновой, *p*-нитрофеноксифосфиновой, *p*-метоксифеноксифосфиновой кислот и гидрохинона. Реакция поликонденсации проводилась при нагревании эквимолекулярной смеси соответствующих дихлорангидридов и гидрохинона в атмосфере азота. Азот способствовал быстрому удалению выделяющегося в процессе реакции хлористого водорода. Условия конденсации были следующими: при 140° — 4 часа, при 170° — 7 час., при 180° — 1 час, при 190° — 1 час, при 200° — 3 часа. Катализатор — металлическое олово в количестве 1% от веса исходных компонентов — добавлялся в реакционную массу при 170°. У полученных нами полиэфиров определялись вязкость 0,5%-ных растворов в трикрезоле, температура размягчения и температура вытягивания нитей. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, свойства полученных полиэфиров зависят от строения исходной кислоты. Природа радикала, находящегося у атома

Таблица 1

Наименование кислоты	Формула звена	Температура в °С: размягчения	Температура в °С: вытягивания нити	Приведенная вязкость в г/100 мл	Внешний вид полимера
Метилфосфиновая	$-P(=O)(CH_3)-O-C_6H_4-O-$	63—65	73—74	0,1	Хрупкий, прозрачный
Фенилфосфиновая	$-P(=O)(C_6H_5)-O-C_6H_4-O-$	83—85	94—95	0,16	То же
Феноксифосфиновая	$-P(=O)(OC_6H_5)-O-C_6H_4-O-$	50	Не растворяется в крезоле	—	Каучукоподобный
p-Нитрофеноксифосфиновая	$-P(=O)(OC_6H_4NO_2)-C_6H_4-O-$	36—38	41—42	0,05	Хрупкий, светло-коричневый
p-Метоксифеноксифосфиновая	$-P(=O)(OC_6H_4OCH_3)-O-C_6H_4-O-$	35—38	—	В крезоле не растворяется	Хрупкий, прозрачный

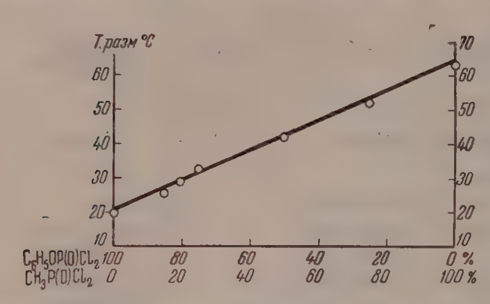
фосфора, оказывает существенное влияние на свойства полиэфира. Замена метильной группы на фенильную у полиэфиров фосфиновых кислот приводит к получению продуктов с более высокой температурой размягчения. Так, полиэфир метилфосфиновой кислоты размягчается при 63—65°, а фенилфосфиновой кислоты — при 83—85°. Полиэфиры фосфиновых кислот и гидрохинона представляют собой твердые, прозрачные, хрупкие смолы; растворяются в хлороформе, трикрезоле; обладают плохой адгезией к стеклу.



Фиг. 1. Зависимость температуры размягчения смешанных полиэфиров, полученных из HOC_6H_4OH и $C_6H_5P(O)Cl_2$ и HOC_6H_4OH и $C_6H_5OP(O)Cl_2$, от их состава

Свойства полиэфиров арилоксифосфиновых кислот также в значительной степени определяются строением исходной кислоты. Так, полиэфир феноксифосфиновой кислоты представляет собой каучукоподобное вещество, которое не плавится, но размягчается при 50°. Полиэфиры *p*-нитрофеноксифосфиновой кислоты и *p*-метоксифеноксифосфиновой кислоты размягчаются при более низких температурах (соответственно 36—38 и 35—38°) по сравнению с полиэфирами метил- и фенилфосфиновых кислот. Таким образом, замена С—Р-связи на С—ОР-связь в боковом радикале у фосфора приводит к образованию полимеров с более низкой температурой размягчения. Полиэфиры *p*-нитрофеноксифосфиновой и *p*-метоксифеноксифосфиновой кислот представляют собой твердые прозрачные продукты, обладающие хорошей адгезией к стеклу; растворяются в хлороформе. Полиэфир *p*-метоксифеноксифосфиновой кислоты и гидрохинона в крезоле не растворяется. Образование неплавкого и нераствори-

мого полимера из хлорангидрида феноксифосфиновой кислоты и гидрохинона, вероятно, можно объяснить наличием обменных реакций между фенокси-группой хлорангидрида и гидрохиноном. В случае *p*-нитрофенокси- и *p*-метоксифеноксифосфиновой кислоты скорость этой реакции меньше, и подобные продукты не получаются. Таким образом, как мы и ожидали, введение ароматических остатков в полимерную цепь приводит к резкому изменению свойств полимера по сравнению с цепью, построенной из метиленовых групп. Такая же зависимость наблюдается у полиэфиров, не содержащих фосфора.



Фиг. 2. Зависимость температуры размягчения смешанных полиэфиров, полученных из HOC_6H_4OH и $CH_3P(O)Cl_2$ и HOC_6H_4OH и $C_6H_5OP(O)Cl_2$, от их состава

Нам казалось интересным приготовить смешанные полиэфиры, содержащие остатки различных фосфиновых кислот. Свойства смешанных полиэфиров должны были определяться соотношением исходных компонентов, взятых в реакцию. Нами были синтезированы смешанные полиэфиры с различным содержанием остатков фосфиновых кислот при постоянном количестве гидрохинона, равном 1 *молю*. Количество обоих хлорангидридов в сумме также составляло 1 *мол*. Исследование этих бинарных систем показывает, что имеется прямая зависимость между определенным составом сополимера и его температурой плавления. Диаграмма температур плавления в зависимости от состава имеет следующий вид (фиг. 1 и 2). В табл. 2 и на фиг. 1 приведено изменение свойств смешанных полиэфиров, полученных из гидрохинона и хлорангидридов фенилфосфиновой и феноксифосфиновой кислот. Как видно из табл. 1 полиэфир феноксифосфиновой кислоты представляет собой каучукоподобный полимер, полиэфир фенилфосфиновой кислоты — хрупкий, твердый полимер, имеющий температуру размягчения 83—85°. С увеличением содержания остатков феноксифосфиновой кислоты (табл. 2 и фиг. 1) температура размягчения смешанных полиэфиров уменьшается и при-

Таблица 2

Соотношение исходных компонентов в *мол*			Температура в °C		Соотношение исходных компонентов в *мол*			Температура в °C	
HOC_6H_4OH	$C_6H_5P(O)Cl_2$	$C_6H_5OP(O)Cl_2$	размягчения	образования нити	HOC_6H_4OH	$C_6H_5P(O)Cl_2$	$C_6H_5OP(O)Cl_2$	размягчения	образования нити
1	0	1	50	—	1	0,6	0,4	58—60	75—76
1	0,1	0,9	28—30	51—53	1	0,7	0,3	63—65	80—81
1	0,2	0,8	36—39	54—56	1	0,75	0,25	65—70	83—85
1	0,25	0,75	36—38	48—50	1	0,8	0,2	69—72	85—86
1	0,3	0,7	40—43	57—58	1	0,9	0,1	76—77	86—88
1	0,4	0,6	46—49	60—62	1	1	0	83—85	94—95
1	0,5	0,5	50—55	68—70					

обретаются свойства полиэфира феноксифосфиновой кислоты: хорошая адгезия к стеклу, каучукоподобные свойства. При переходе от системы дихлорангидриды фенилфосфиновой и феноксифосфиновой кислот — гидрохинон к системе: дихлорангидриды метилфосфиновой и фенокси-

осфиновой кислот — гидрохинон наблюдается аналогичное изменение войств смешанных полиэфиров с той лишь разницей, что полиэфиры оследней системы имеют более низкие температуры размягчения и выягивания нитей (табл. 3 и фиг. 2).

Таблица 3

Соотношение исходных компонентов в *мол*			Температура в °C	
$HO-C_6H_4-OH$	$CH_3P(O)Cl_2$	$C_6H_5OP(O)Cl_2$	размягчения	образования нити
1	1	0	63—65	73—74
1	0,75	0,25	62—55	62—63
1	0,5	0,5	41—43	54—55
1	0,25	0,75	32—34	46—47
1	0,20	0,80	29—30	42—43
1	0,15	0,85	26—27	46—48
1	0	1	~20	—

Представляло интерес выяснить, какое влияние оказывает природа радикала, стоящего у фосфора, на свойства смешанных полиэфиров. С этой целью нами были синтезированы различные системы смешанных

Таблица 4

Соотношение исходных компонентов в *мол*			Температура в °C	
			размягчения	вытягивания нити
HOC_6H_4OH	$C_6H_5P(O)Cl_2$	$C_6H_5OP(O)Cl_2$		
1	0	1	50	—
1	0,5	0,5	50—55	68—70
1	1	0	83—85	94—95
HOC_6H_4OH	$C_6H_5P(O)Cl_2$	$NO_2C_6H_4OP(O)Cl_2$		
1	0	1	36—38	41—42
1	0,5	0,5	67—69	—
1	1	0	83—85	94—95
HOC_6H_4OH	$C_6H_5P(O)Cl_2$	$CH_3OC_6H_4OP(O)Cl_2$		
1	0	1	35—38	—
1	0,5	0,5	63—65	81—83
1	1	0	83—85	94—95
HOC_6H_4OH	$CH_3P(O)Cl_2$	$C_6H_5OP(O)Cl_2$		
1	0	1	50	—
1	0,5	0,5	41—43	54—55
1	1	0	63—65	73—74

полиэфиров при соотношении двух хлорангидридов друг к другу, равном 1 : 1 (0,5 *мол* каждого). Результаты исследования приведены в табл. 4. Как видно из табл. 4, в ряду смешанных полиэфиров природа заместителей у атома фосфора оказывает заметное влияние на их свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлорангидриды метилфосфиновой и фенилфосфиновой кислот пол чены по описанной ранее методике [1]. Выход хлорангидрида равен соо ветственно 70 и 92% от теорет. Температура плавления хлорангидри метилфосфиновой кислоты 31—32°, температура кипения хлорангидри фенилфосфиновой кислоты 83—84° (1 *мм*).

Хлорангидрид феноксифосфиновой кислоты (феноксифосфорилдихл рид). Феноксифосфорилдихлорид был получен по методике Джекобсе [4] из фенола и хлорокиси фосфора. В круглодонную колбу, снабженну обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещали 104,5 (1,1 *мол*) фенола и 170,6 *г* (1,1 *мол*) хлорокиси фосфора. Колбу с содерж мым кипятили 10 час. Полученную реакционную массу подверга разгонке под вакуумом. Собирали фракцию с т. кип. 97—103° (2 *мм* После второй разгонки получали хлорангидрид с т. кип. 103—104° (2 *мм* выход 57,7%; бесцветная жидкость; n_D^{20} 1,5216; d_4^{20} 1,4145. По литературны данным [4] т. кип. 241—243°; d_4^{20} 1,4121.

Хлорангидрид *p*-нитрофеноксифосфиновой кислоты (*p*-нитрофенокс фосфорилдихлорид). Взято для реакции 139 *г* (1 *мол*) *p*-нитрофенол 153,5 *г* (1 *мол*) хлорокиси фосфора. Условия проведения реакции так же, как и при получении хлорангидрида феноксифосфиновой кислоты. В результате разгонки в вакууме была собрана фракция с т. кип. 179- 180° (3 *мм*); выход 33%. Переохлажденное вещество имело d_4^{20} 1,574 n_D^{20} 1,5585.

Хлорангидрид *p*-нитрофеноксифосфиновой кислоты представляет с бой твердое вещество с т. пл. 42—43°. По литературным данным [5] т. п. 46—48°.

Хлорангидрид *p*-метоксифеноксифосфиновой кислоты (*p*-метоксифо форилдихлорид). Синтез хлорангидрида *p*-метоксифеноксифосфиновой ки лоты проводился по вышеописанной методике. Взято для реакци 19 *г* (0,53 *мол*) *p*-метоксифенола и 23,6 *г* (0,153 *мол*) хлорокиси фосфор В результате разгонки в вакууме собрана фракция с т. кип. 175—17 (5—6 *мм*); выход продукта 20,6 *г*, или 55,8%; бесцветная жидкост n_D^{20} 1,5335; d_4^{20} 1,4210; найдено *MR* 52,67; вычислено *MR* 51,27

Найдено %: Cl 29,93; 30,29
$C_7H_7PO_3Cl_2$. Вычислено %: Cl 29,46

***p*-Метоксифенол.** *p*-Метоксифенол синтезирован нами из гидрохинон и диметилсульфата [6]; выход 26,6 *г*, 43,0% (считая на гидрохинон т. кип. 104—108° (4 *мм*). Продукт после перекристаллизации из четыре хлористого углерода представляет белые кристаллы, плавящиеся пр 52—53°, что соответствует литературным данным [7]. *p*-Метоксифено растворяется в воде, серном эфире, дихлорэтане, хлороформе, *p*-ксилол бензоле.

Метод получения полиэфиров. Полиэфиры фосфиновых кислот был получены конденсацией хлорангидридов соответствующих кислот и гидр хинона в присутствии металлического олова (1%). Реакцию проводил в пробирке с отводом, снабженной барботером для пропускания азот Исходные компоненты брали в эквимолекулярном соотношении. Услови конденсации были следующие: а) нагревание в токе азота: 4 часа пр 140°, 7 час. при 170°, 1 час при 180°, 1 час при 190°, 3 часа при 200°. Ка тализатор — металлическое олово — добавляли в реакционную смес при 170°.

Авторы выражают благодарность Г. Л. Слонимскому за ценные ука зания и постоянный интерес к работе.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы полиэфиры различных фосфиновых кислот и гидрохинона.

2. Показано, что природа заместителей, находящихся у атома фосфора, оказывает заметное влияние на свойства полиэфиров.

3. Введение ароматического остатка в цепь полимера приводит к получению твердых продуктов, в отличие от аналогичных полимеров, полученных из жирных гликолей.

4. Получены смешанные полиэфиры фосфиновых кислот. Исследование бинарных систем во всем диапазоне состава показало, что имеется минимум температуры плавления у сополимера с определенным составом.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
21. XII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, И. А. Грибова и М. А. Андреева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 631.
2. М. И. Кабачник, П. А. Российская и Н. Н. Новикова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1947, 97.
3. H. Zentfman, H. R. Wright, Brit. Plast. 25, 374 (1952).
4. G. Jacobsen, Ber. 8, 1521 (1875).
5. М. Е. Крафт и В. В. Катышкина, Докл. АН СССР 86, 725 (1952).
6. H. Brederck, S. Heunig, W. Rau, Ber. 86, 1085 (1953).
7. H. Hlasiwetz, J. Habermann, Ann. Chimie 177, 340 (1875).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 7

Г. С. КОЛЕСНИКОВ, Л. С. ФЕДОРОВА, Б. Л. ЦЕТЛИН и Н. В. КЛИМЕНТОВА

КАРБОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ

СООБЩЕНИЕ 5. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Сополимеризация акрилонитрила с метилметакрилатом изучалась ря дом исследователей [1—9], и получение сополимеров акрилонитрил с метилметакрилатом является предметом многих патентов. Однако си стематическое исследование свойств сополимеров в зависимости от и состава было проведено только в одной работе [3]. В этой работе был найдено, что прочность сополимеров акрилонитрила с метилметакрилато на сжатие зависит от состава сополимера и является максимальной пр молярном соотношении мономеров в сополимере 1 : 1. По патентным дан ным сополимеризация метилметакрилата с акрилонитрилом улучшае механические свойства полиметилметакрилата. Отмечается также, чт сополимеры окрашены.

Настоящее исследование имело целью выяснение влияния соотноше ния мономеров в исходной смеси на состав сополимера при относительн высоких степенях превращений и изучение зависимости некоторы свойств сополимеров от их состава. Из свойств сополимеров нами опреде лялись характеристическая вязкость растворов в диметилформамиде пр 20°, растворимость в ацетоне и дихлорэтане, а также термомеханически характеристики, которые позволяли судить о температурах переход сополимеров в различные физические состояния, временное сопротив ление статическому изгибу и удельная ударная вязкость.

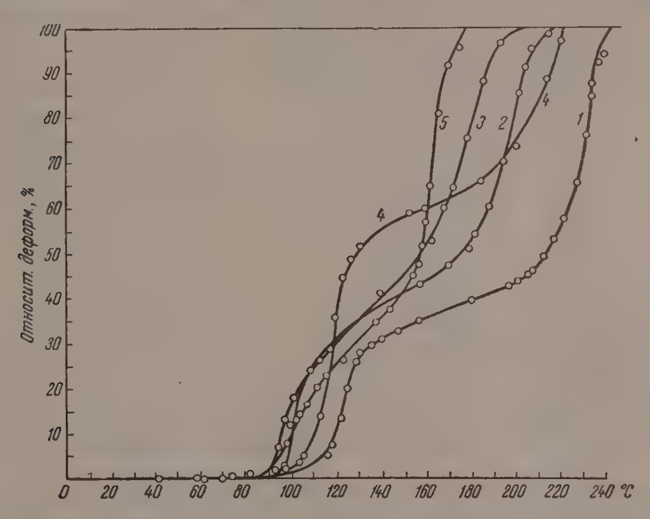
Полимеризация проводилась в эмульсионной системе и в блоке. Пр полимеризации в эмульсии эмульгатором служило мыло, инициатором — персульфат аммония и модификатором — этаноламин. На основани результатов предварительных опытов эмульсии приготовляли по следую щей рецептуре:

Воды	200 *мл*
Мыла	2 *г*
Персульфата аммония	0,8 *г*
Этаноламина	0,8 *мл*
Мономера или смеси мономеров	0,377 *г-мол*

Реакция проводилась в течение 5 час. при температуре 50°. Сополимер осаждали из эмульсии прибавлением к ней 50 *мл* насыщенного раствор хлористого натрия, содержащего 1 *мл* концентрированной серной кисло ты, непрореагировавшие мономеры отгоняли с водяным паром, сополи мер отфильтровывали и промывали 3—4 раза дистиллированной водой Затем сополимеры кипятили с 100—200 *мл* метилового спирта в течени 15 мин., отфильтровывали и промывали на фильтре 2—3 раза горячи спиртом, после чего сушили при 50° до постоянного веса.

Полимеризацию в блоке проводили в присутствии перекиси бензоил нагреванием мономера в течение 72 час. при постепенном повышении тем пературы от 40 до 120°.

Термомеханические характеристики были исследованы путем измерения кривых зависимости деформируемости сополимеров от температуры. Эти кривые снимали при помощи прибора [10], являющегося модификацией динамометрических весов [11], но позволяющего снимать кривые непрерывным методом, т. е. в условиях постоянного действия нагрузки на образец в течение всего опыта. Скорость нагревания образцов при измерении кривых была постоянной и составляла 75° в час. В качестве образцов для снятия кривых использовали эмульсионные порошки, которые засыпали в чашечку прибора и предварительно слегка в ней уплот-



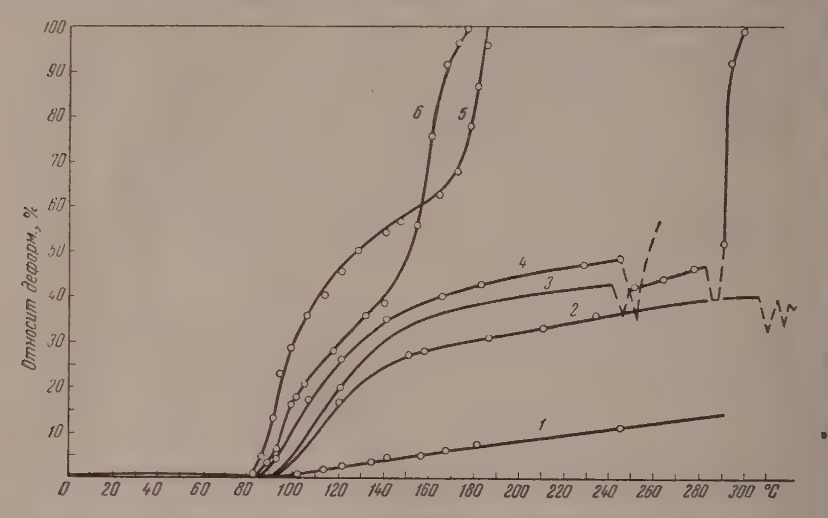
Фиг. 1. Термомеханические кривые сжатия сополимеров акрилонитрила с метилметакрилатом. Содержание акрилонитрила в сополимере в мол. %: *1*—0,0; *2*—10,6; *3*—19,0; *4* — 2,7; *5* — 29,0.

няли. Диаметр сжимающего цилиндра равнялся 4 *мм*, нагрузка — 500 *г*. Из термомеханических кривых определяли температуру стеклования полимеров ($T_{ст}$), т. е. температуру перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое, и температуру течения ($T_т$), при которой полимер переходит из высокоэластического состояния в вязкотекучее. $T_{ст}$ условно определяли по термомеханическим кривым как температуру, при которой деформация достигает 5% от исходной толщины слоя испытуемого порошка; $T_т$ — как температуру, при которой начинается заметное отклонение кривой от прямолинейного хода, отвечающего высокоэластическому состоянию полимера, а при отсутствии такого линейного участка за $T_т$ принимали температуру, отвечающую на кривой точке перегиба. В случае блочных образцов определяли только значения $T_{ст}$, причем определения производили при помощи консистометра Гепплера при непрерывно действующей нагрузке, равной 2 *кг/см²*.

Для испытания механической прочности полученных сополимеров из последних в закрытых прессформах с электрическим обогревом прессовали микрообразцы размером 15 × 10 × 3,5 *мм*. Температура прессования в большинстве случаев отвечала вязкотекучему состоянию полимеров и находилась из термомеханических кривых. Образцы испытывали на маятниковом приборе Динстата, позволяющем испытывать образцы указанных размеров на статический изгиб и на удар.

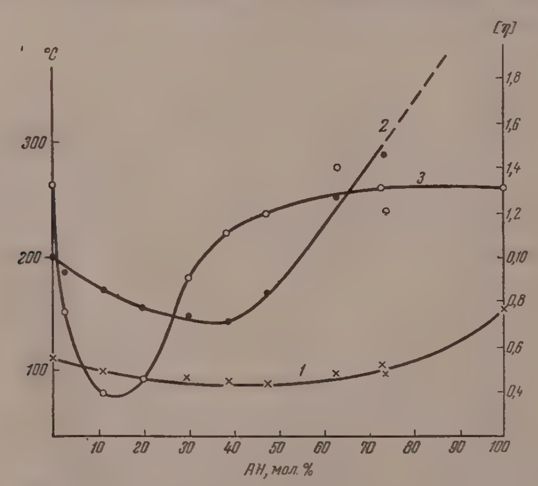
Образцы, полученные из сополимеров с содержанием акрилонитрила приблизительно до 40 мол. %, были прозрачными и имели слабую желтую окраску. Из сополимеров, содержащих 50—60 мол. %, получались

коричневые непрозрачные образцы, а из сополимеров с большим содержанием акрилонитрила можно было получить лишь очень непрочные хрупкие образцы. Результаты, полученные при эмульсионной сополимеризации акрилонитрила и метилметакрилата, приведены в табл. 1



Фиг. 2. Термомеханические кривые сжатия сополимеров акрилонитрила с метилметакрилатом. Содержание акрилонитрила в сополимере в мол. %: *1* — 100; *2* — 72,5; *3* — 73,0; *4*—62,5; *5*—47,0; *6*—38,2

Приведенные результаты показывают, что метилметакрилат вступает в полимеризующуюся цепь с большей скоростью, чем акрилонитрил в соответствии с чем образующийся сополимер содержит больше фраг-



Фиг. 3. Зависимость $T_{ст}$ (*1*), $T_т$ (*2*) и [η] (*3*) сополимеров от состава

ментов метилметакрилата, чем содержалось метилметакрилата в исходной смеси мономеров.

Свойства полученных сополимеров сопоставлены в табл. 2. На фиг 1 и 2 представлены термомеханические кривые сополимеров, а на фиг 3 — зависимость [η], $T_{ст}$ и $T_т$ сополимеров от их состава.

з табл. 2 и фиг. 3 видно, что замена в полиметилметакрилате небольшой асти метилметакрилата акрилонитрилом приводит к резкому понижению арактеристической вязкости.

По мере увеличения содержания в сополимере акрилонитрила $T_{ст}$ $T_т$ сначала снижаются, а после достижения минимального значения ри содержании акрилонирила, равном приблизительо 40—50 мол. %, вновь возастают. Интересно отметить, то минимальные значения $T_{ст}$ и $T_т$, с одной стороны, и инимальные значения хаактеристической вязкости, с ругой, характеризуют сопоимеры различного состава, поэтому объяснить снижение $T_т$ только уменьшением олекулярного веса сополиера не представляется возожным. По-видимому, это онижение, как и понижение $T_{ст}$, вызвано уменьшениэм межмолекулярного взаимодействия между цепями сополимеров, вследствие их неупорядоченности. О достаточно высоком коэффициенте полимеризации сополимеров, состав которых отвечает минимумам на кривых вязкости и температур перехода, свидетельствует также и сохранение для этих сополимеров прочностных показателей (табл. 2). Известно, что сополимеры характеризу-

Таблица 1

Сополимеризация акрилонитрила и метилметакрилата в эмульсии

Содержание акрилонитрила в исходной смеси в мол. %	Выход сополимера в % от теорет.	Содержание в сополимере азота в %	Содержание акрилонитрила в сополимере в мол. %
100,0	71,5		100,0
80,0	84,0	15,59 15,45	73,0
70,0	86,9	12,41 12,27	64,8
60,0	90,0	7,83 7,81	47,0
50,0	87,0	6,52 6,51	38,2
40,0	83,0	4,55 4,49	29,0
30,0	80,5	2,85 2,90	19,0
20,0	82,5	1,54 1,58	10,6
10,0	82,3	0,38 0,40	2,75
0,0	82,4	—	0,0

Таблица 2

Свойства сополимеров акрилонитрила и метилметакрилата

Содержание акрилонитрила в сополимере в мол. %	[η]	$T_{ст}$ в °С	$T_т$ в °С	Растворимость * в г/100 мл		Прочность	
				в ацетоне	в ДХЭ	на стат. изгиб. в кг/см²	уд. ударн. вязк. в кг/см на см²
0,0	1,60	112	207	10	10	1070	6,3
2,75	0,75	104	185	10	10	1110	8,5
10,6	0,40	98	171	10	10	1070	5,7
19,0	0,46	92	156	10	10	890	9,6
29,0	0,90	93	148	10	10	820	5,7
38,2	1,10	91	143	10	5		—
47,0	1,16	86	168	1	1	1040	3,5
64,8	1,40	94	254**	1	Набухает	580	2,0
72,5	1,27	108	—***	—	»	210	1,5
73,0	1,20	100	290**	—	—	—	
100,0	1,28	155***	—***	—	—	—	—

* Величины в графах растворимости означают: *10* — сополимер образует 10%-ный раствор и может давать более концентрированные растворы; *5* — сополимер образует 5%-ный раствор, но не образует 10%-ного раствора; *1* — сополимер образует 1%-ный раствор, но не дает 5%-ного раствора.

** Образцы одновременно с течением разлагаются.

*** Образцы разлагаются, не переходя в вязкотекучее состояние.

ются не только распределением по молекулярному весу, но и распредел нием по составу, причем сополимеры, различающиеся по составу, могу совмещаться и пластифицировать друг друга. Интересно отметить, чт $T_{ст}$ понижается в меньшей степени, чем $T_{т}$, в соответствии с чем сокр щается область высокоэластического состояния сополимеров.

В табл. 3 приведены данные исследования $T_{ст}$ для сополимеров, полу ченных блочной сополимеризацией; в данном случае состав сополимеро практически был равен составу исходной смеси мономеров. Как видн из табл. 3, сополимеры метилметакрилата и акрилонитрила, полученны блочной сополимеризацией в присутствии перекиси бензоила, имек температуры стеклования, согласующиеся с температурами стекловани сополимеров, полученных эмульсионной полимеризацией.

Таблица 3

Сополимеры акрилонитрила и метилметакрилата, полученные методом блочной полимеризации

Содержание акрилонитрила в исходной смеси в мол.%	Содержание перекиси бензоила в мол.%	$T_{ст}$ в °C	Содержание акрилонитрила в исходной смеси в мол. %	Содержание перекиси бензоила в мол. %	$T_{ст}$ в °C
0,0	0,14	1,12	39,9	0,15	91
9,7	0,15	99	50,1	0,14	87
19,8	0,15	95	59,8	0,15	89
30,1	0,15	81	70,1	0,15	84

ВЫВОДЫ

1. Получены сополимеры акрилонитрила и метилметакрилат эмульсионным способом при высоких степенях превращений и определе их состав.

2. Найдено, что минимальные значения характеристической вязко сти сополимеров, с одной стороны, и температур перехода в высокоэла стическое и вязкотекучее состояние, с другой, отвечают сополимера различного состава.

3. Установлено, что сополимеры метилметакрилата с акрилонитри лом, содержащие до 30 мол. % акрилонитрила, по прочности близки полиметилметакрилату.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
30. XII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Hunyar, H. Reichert, Faserforsch. und Textiltechn. 5, 1 (1954).
2. I. Landler, J. Polymer Sci. 8, 63 (1952).
3. M. A. Cooke-Dallin, Plastics Trends 2, № 22, 7 (1942); цитированно п E. H. Riddle «Monomeric acrylic esters» Reinhold publishing corporation N. Y., 1954, стр. 76.
4. H. C. Haas, E. R. Karlin, J. Polymer Sci. 9, 588 (1952).
5. C. Walling, E. R. Briggs, W. Cummings, F. R. Mayo, J. Amer Chem. Soc. 72, 48 (1950).
6. F. C. Foster, J. Amer. Chem. Soc. 74, 2299 (1952).
7. W. C. Mast, L. T. Smith, C. H. Fisher, Industrs Engng. and Chem. 37, 36 (1945).
8. F. Leonard, I. Cort, T. B. Blevins, Industrs Engng. and Chem. 43 2500 (1951).
9. H. W. Melville, L. Valentine, Proc. Roy. Soc. (London) A 200, 35 (1950).
10. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская и В. В. Ко чкин, Заводск. лаборатория 22, 352 (1956).
11. В. А. Каргин и Т. И. Соголова, Ж. физ. химии 23, 530 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 7

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Б. М. МИХАЙЛОВ, А. Н. БЛОХИНА и Н. С. ФЕДОТОВ

ПОЛУЧЕНИЕ БРОМИДОВ БОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ЭФИРОВ БОРОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ И БОРОРГАНИЧЕСКИХ ХЛОРИДОВ

При действии пятихлористого фосфора на эфиры борорганических кислот гладко получаются хлориды борорганических соединений типа: R_2BCl [1, 2], $RBCl_2$ [3, 4] и $RBCl(OR)$ [2, 5]. Естественно, возник вопрос о возможности получать аналогичным путем бромиды борорганических соединений, применяя вместо пятихлористого пятибромистый фосфор.

Пятибромистый фосфор реагирует с изобутиловым эфиром дифенилборной кислоты, в противоположность пятихлористому фосфору, только при повышенной температуре. Реакция медленно протекает при нагревании на водяной бане, причем бромид полностью растворяется и раствор окрашивается в темно-красный цвет вследствие частичной диссоциации бромида на бром и трехбромистый фосфор. При температуре 130—140° реакция заканчивается в течение 30—40 мин., о чем можно судить по исчезновению красной окраски. В результате реакции (1) ожидаемый дифенилбромид получается только с небольшим выходом (16,4%):

$$(C_6H_5)_2BOC_4H_9 + PBr_5 = (C_6H_5)_2BBr + C_4H_9Br + POBr_3, \quad (1)$$

основным же продуктом является изобутиловый эфир фенилбромборной кислоты (52%), образующийся вследствие параллельной реакции исходного эфира с бромом:

$$PBr_5 = PBr_3 + Br_2; \quad (2)$$

$$(C_6H_5)_2BOC_4H_9 + Br_2 = C_6H_5BBr(OC_4H_9) + C_6H_5Br \quad (3)$$

В соответствии с уравнениями (2) и (3) в продуктах реакции обнаруживаются в больших количествах бромбензол и трехбромистый фосфор.

С целью уменьшить диссоциацию пятибромистого фосфора и тем самым создать более благоприятные условия для образования дифенилборбромида мы применили в исследуемой реакции в качестве растворителя трехбромистый фосфор. В этих условиях выход дифенилборбромида возрос до 25,5%, а выход эфира фенилбромборной кислоты составил 37,3%. Еще с большим выходом (34%) дифенилборбромид получается при действии пятибромистого фосфора на этиловый эфир дифенилборной кислоты в среде трехбромистого фосфора. Дифенилборбромид был ранее получен Михаэлисом с незначительным выходом в недостаточно чистом виде из дифенилртути и трехбромистого бора [6].

В реакцию с пятибромистым фосфором вступает при повышенной температуре также изобутиловый эфир фенилборной кислоты, превращающийся с 31,4%-ным выходом в эфир фенилбромборной кислоты, согласно следующему уравнению:

$$C_6H_5B(OC_4H_9)_2 + PBr_5 = C_6H_5BBr(OC_4H_9) + POBr_3 + C_4H_9Br \quad (4)$$

Как и в предыдущем случае, реакция осложняется диссоциацией пятибромистого фосфора и вхождением эфира в параллельную реакцию с бромом, в результате чего образуется бромбензол и эфир бромборной кислоты, разлагающийся при последующей перегонке. Применение трехбромистого фосфора и в данном случае благоприятно влияет на течение процесса, приводя к повышению выхода эфира фенилбромборной кислоты до 41%:

$$C_6H_5B(OC_4H_9)_2 + Br_2 = C_6H_5Br + BrB(OC_4H_9)_2 \quad (5)$$

Далее нами найдено, что бромиды борорганических соединений получаются при действии бромистого водорода на борорганические хлориды. При пропускании бромистого водорода в дифенилборхлорид образуется с высоким выходом дифенилборбромид:

$$(C_6H_5)_2BCl + HBr = (C_6H_5)_2BBr + HCl \quad (6)$$

При действии бромистого водорода на фенилбордихлорид получается фенилбордибромид:

$$C_6H_5BCl_2 + 2HBr = C_6H_5BBr_2 + 2HCl \quad (7)$$

В реакцию с бромистым водородом вступает также изобутиловый эфир фенилхлорборной кислоты, превращаясь в эфир фенилбромборной кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Действие пятибромистого фосфора на эфиры дифенилборной кислоты

а) В трехбромистом фосфоре. Смесь изобутилового эфира дифенилборной кислоты (23,8 *г*, 0,1 *мол*), трехбромистого фосфора (220 *г*) и пятибромистого фосфора (43 *г*, 0,1 *мол*) при перемешивании нагревалась 1,5 часа при 130—140° до исчезновения красно-бурой окраски. При перегонке продуктов реакции получено: 9 *г* изобутилового эфира фенилбромборной кислоты с т. кип. 115—119° (13 *мм*) 37,3%

Найдено %: B 4,30; Br 32,15
$C_{10}H_{14}OBBr$. Вычислено %: B 4,43; Br 33,18

и 6,4 *г* дифенилборбромида с т. кип. 150—153° (8 *мм*), 25,5%

Найдено %: B 4,37; Br 31,70
$C_{12}H_{10}BBr$. Вычислено %: B 4,42; Br 32,70

В опыте получено 3,4 *г* бромистого изобутила и 4,7 *г* бромбензола.

При действии пятибромистого фосфора (36,5 *г*) на этиловый эфир дифенилборной кислоты [18 *г*, т. кип. 137—140° (8 *мм*)] в трехбромистом фосфоре (260 *г*) в вышеописанных условиях получено 7 *г* дифенилборбромида с т. кип. 150—153° (8 *мм*), 34%.

б) Без растворителя. Смесь 23,8 *г* изобутилового эфира дифенилборной кислоты и 43 *г* пятибромистого фосфора нагревалась при 100° до растворения бромида и затем 35 мин. при 130—140°. При перегонке реакционной массы получено: 12,5 *г* изобутилового эфира фенилбромборной кислоты с т. кип. 106—110° (8 *мм*), 52% и 4 *г* дифенилборбромида с т. кип. 150—155° (8 *мм*), 16,4%. В опыте получено 1,9 *г* изобутилбромида, 10,2 *г* бромбензола, 20 *г* трехбромистого фосфора и немного бромокиси фосфора.

Действие пятибромистого фосфора на диизобутиловый эфир фенилборной кислоты

а) В трехбромистом фосфоре. Смесь 23,4 *г* (0,1 *мол*) диизобутилового эфира фенилборной кислоты, 240 *г* трехбромистого фосфора и 43 *г* (0,1 *мол*) пятибромистого фосфора при перемешивании нагревалась 40 мин. при 100° и 15 мин. при 120—140° до исчезновения темно-красной окраски. При перегонке продуктов реакции получено 10 *г* изобутилового эфира фенилбромборной кислоты с т. кип. 110—112,5° (9 *мм*), 41,6%. После дополнительной перегонки вещество имело т. кип. 112—112,5° (9 *мм*); d_4^{20} 1,243; n_D^{20} 1,5190

Найдено %: B 4,63; Br 32,90
$C_{10}H_{14}OBBr$. Вычислено %: B 4,43; Br 33,18

б) Без растворителя. При проведении опыта без PBr_3 с теми же количествами реагентов получено 7,5 *г* изобутилового эфира фенилбромборной кислоты с т. кип. 98—103° (6,5 *мм*), 31,4%. Кроме того, получены изобутилбромид, бромбензол, трехбромистый фосфор и бромокись фосфора.

Действие бромистого водорода на дифенилборхлорид

В дифенилборхлорид [17,3 *г*, т. кип. 131—132,5° (4 *мм*) [1]; n_D^{20} 1,6137] пропускался медленный ток сухого бромистого водорода в течение часа при комнатной температуре и затем такое же время при 0° до теоретически ожидаемого привеса. При разгонке получено 15,9 *г* дифенилборбромида с т. кип. 153—154° (9 *мм*), 75%; d_4^{20} 1,302; n_D^{20} 1,6325

Найдено %: B 4,39; Br 32,24
$C_{12}H_{10}BBr$. Вычислено %: B 4,41; Br 32,64

Литературные данные [6]; т. кип. 150—160° (8 *мм*).

Действие бромистого водорода на фенилбордихлорид

В фенилбордихлорид (15,2 *г*, т. кип. 57—59° (8 *мм*) [3]) пропускался медленный ток сухого бромистого водорода при комнатной температуре в течение 6 час. Привес составлял ~ 70% от ожидаемого. При фракционированной перегонке получено 6,4 *г* исходного фенилбордихлорида и 3,6 *г* фенилбордибромида с т. кип. 78—82° (7 *мм*), 34,6%. После повторной перегонки фенилбордибромид имел т. кип. 78—80° (7 *мм*), т. пл. 31—32°; d_4^{30} 1,698

Найдено %: B 4,47; Br 63,71
$C_6H_5BBr_2$. Вычислено %: B 4,43; Br 64,49

Фенилбордибромид [т. кип. 99—101° (20 *мм*)] был получен ранее из дифенилртути и трехбромистого бора без указания выхода [7]. Все операции проводились в атмосфере азота.

ВЫВОДЫ

1. При действии пятибромистого фосфора на изобутиловый эфир дифенилборной кислоты образуются дифенилборбромид и изобутиловый эфир фенилбромборной кислоты.
2. При действии пятибромистого фосфора на диизобутиловый эфир фенилборной кислоты получается изобутиловый эфир фенилбромборной кислоты.
3. При действии бромистого водорода на дифенилборхлорид или фенилбордихлорид образуются соответственно дифенилборбромид и фенилбордибромид.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
6. II. 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Михайлов и Н. С. Федотов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 375.
2. Б. М. Михайлов и Т. А. Щеголева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 508.
3. Б. М. Михайлов и Т. В. Кострома, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 1144.
4. Б. М. Михайлов и Т. А. Щеголева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 1080.
5. Б. М. Михайлов и Т. В. Кострома, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 376.
6. A. Michaelis, Ber. 27, 244 (1894).
7. A. Michaelis, P. Becker, Ber. 13, 58 (1880).

Е. А. ТИМОФЕЕВА, Н. И. ШУЙКИН, В. С. СМИРНОВ, Т. П. ДОБРЫНИНА, Ю. Н. ПЛОТНИКОВ и Г. С. ПЕТРЯЕВА

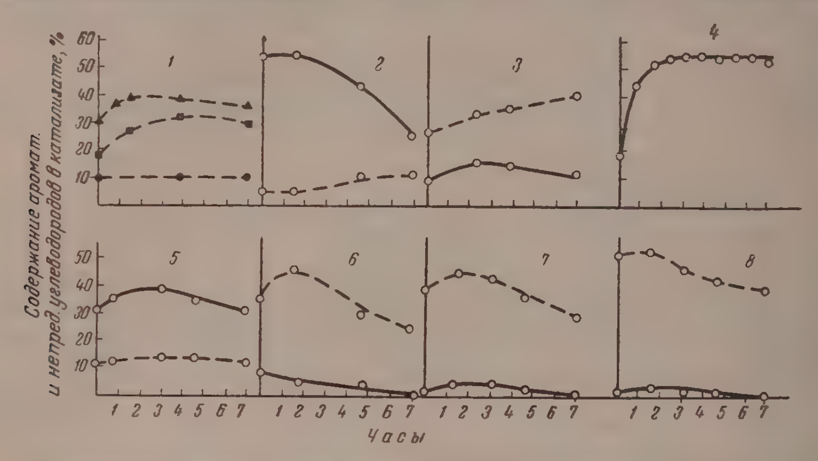
ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ В ПРИСУТСТВИИ АЛЮМОХРОМОКАЛИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

В настоящее время можно считать доказанным, что в присутствии окисных катализаторов в определенных условиях ароматические углеводороды образуются как из алканов, имеющих шесть и больше углеродных атомов в основной цепи, так и из углеводородов, имеющих менее шести углеродных атомов в цепи, и, следовательно, не способных к непосредственной циклизации [1—5]. В процессе ароматизации из углеводородов различного строения получается некоторое количество непредельных углеводородов. При изучении ароматизации алканов и изоалканов обращалось главное внимание на образование ароматических углеводородов и гораздо меньшее — на выходы и строение непредельных углеводородов. Между тем комплексное изучение процессов ароматизации и дегидрогенизации, выявление зависимостей активности окисных катализаторов от условий проведения реакции и от строения углеводородов, так же как и физико-химические исследования катализаторов, помогут глубже разобраться в механизме изучаемых реакций, до сих пор далеко еще не ясном, и тем самым позволят регулировать протекание той или иной реакции в нужном для нас направлении. Некоторые изоалкены, имеющие в своем составе шесть и более углеродных атомов, могут найти практическое применение.

В этой связи более детальное исследование реакции дегидрогенизации изоалканов различного строения нам представляется важным и интересным. В данной работе приводятся первые результаты по изучению превращений углеводородов различного строения C_5, C_6 и C_8 в присутствии алюмохромокалиевого катализатора [6]. Работа находится в тесной связи с нашим исследованием, посвященным изучению превращений н. алканов состава C_5—C_9 в присутствии этого же катализатора [7]. Все углеводороды после предварительной ректификации на колонке, эффективностью в 40 теоретических тарелок, имели совпадающие с литературными данными константы [8]. Изогексаны синтезировались методом Гриньяра. Опыты проводились в тех же условиях, что и с н. алканами [7]: 500°, объемная скорость 0,5 час$^{-1}$, количество катализатора 30 *мл*, количество взятого для каждого опыта углеводорода 100 *мл*, продолжительность опыта 7 час. После каждого опыта катализатор регенерировался воздухом в течение 4—5 час. при 700°. При одних и тех же условиях проводилось по нескольку опытов. Активность катализатора определялась в стандартных условиях с изопента-

ном и н. гексаном, а после проведения всех опытов (140 час.) она осталась на прежнем уровне. Полученные данные представлены в таблице.

Как видно, реакция дегидрогенизации изопентана протекает более глубоко, чем реакция н. пентана. В таких же самых условиях циклопентан дегидрируется в значительно меньшей степени, образуя всего лишь 7% циклопентена и ~4% циклопентадиена в катализате. Разветвленное строение углеводородов C_6 способствует увеличению выхода непредельных углеводородов и уменьшению ароматических. В изученных усло-



Зависимость выходов непредельных (------) и ароматических (——) углеводородов от времени проведения реакции. Исходные углеводороды: *1* — ▲ — изопентан; ■ — н. пентан; ● — циклопентан; *2* — н. октан; *3* — изооктан; *4* — циклогексан (по оси ординат значения от 40 до 100); *5* — н. гексан; *6* — 2-метилпентан; *7* — 3-метилпентан; *8* — 2,3-диметилбутан

виях из всех изомеров гексана образуется всего лишь 3—4% ароматических углеводородов и 35—46% непредельных углеводородов, считая на моноолефины. В связи с высокими выходами непредельных углеводородов реакция дегидрогенизации изогексанов в присутствии алюмохромокалиевого катализатора заслуживает более детального и тщательного изучения. В настоящее время исследуется состав образовавшихся непредельных углеводородов. Циклогексан дегидрируется до бензола на 90%. В опытах с октанами наблюдается та же закономерность, что и в опытах с гексанами: содержание ароматических углеводородов в катализате н. октана много больше, чем в катализате изооктана (50 и 11% соответственно); непредельных углеводородов в катализате н. октана 8%, а в катализате изооктана 30%.

Заслуживают внимания данные, представленные на фигуре, где изображена зависимость содержания ароматических углеводородов от времени работы катализатора. В пределах всего опыта активность катализатора устойчива только в случае дегидрогенизации циклопентана, а в остальных случаях активность катализатора во времени изменяется неодинаково — в зависимости от строения углеводорода и типа реакции (дегидрогенизация или ароматизация). При рассмотрении кривой дегидрогенизации циклогексана видно, что в первые 2—3 часа активность катализатора повышается до определенного уровня и в течение дальнейших 4—5 час. остается практически постоянной. Кривая ароматизации н. гексана проходит через максимум; активность катализатора в последний час работы выше, чем в первый; содержание непредельных в катализате остается примерно на одном уровне (12—14%). Кривые дегидрогенизации изогексанов проходят также через максимум. В отличие от н. гексана содержание ароматических углеводородов в катализатах изогексанов по мере продолжительности опыта снижается и в конце опыта они практически не образуются, тогда как в этот момент из 2-метилпентана получается 25% непредельных углеводородов, из 3-метилпентана— 30%, а из 2,3-диметилбутана — 40%. Кривая ароматизации н. октана падает, при этом содержание непредельных углеводородов в катализате от первого часа работы к последнему возрастает в 2 раза. Кривая ароматизации изооктана проходит через максимум, а содержание непредельных в катализате увеличивается с 26% в начале опыта до 41% в конце опыта. Более подробное исследование состава катализатов этих углеводородов поможет, до некоторой степени, разобраться в наблюдаемых фактах.

ВЫВОДЫ

1. Изучены превращения углеводородов различного строения состава C_5, C_6, C_8 в присутствии алюмохромокалиевого катализатора.

Таблица

Влияние структуры углеводородов на дегидрирующую и ароматизирующую способность алюмохромокалиевого катализатора

Углеводород	Выход катализата в %	n_D^{20}	Йодное число	Содержание непредельных углеводородов * в %	Содержание диолефинов	Относит. дисперсия	Содержание ароматических углеводородов в %	Колич. газа в л (НТД)	Состав газа		
									H_2	C_nH_{2n}	C_nH_{2n+2}
Углеводороды состава C_5											
н. Пентан	93,5	1,3640	105,4	29,0	Следы	—	Следы	9,048	88,0	0,7	11,3
Изопентан	95,2	1,3655	146,6	38,8	1,3	—	»	10,220	90,8	0,5	8,7
Циклопентан	87,7	1,4080	41,4	6,7	3,6	—	»	10,950	94,6	2,4	3,0
Углеводороды состава C_6											
н. Гексан	86,6	1,4220	41,5	13,7	—	25,0	42,6	34,400	95,0	0,6	4,4
2-Метилпентан	86,0	1,3830	105,0	34,8	—	20,1	4,2	10,900	85,0	2,9	12,1
3-Метилпентан	88,3	1,3887	119,0	39,7	—	20,2	3,8	12,167	87,4	1,6	11,0
2,3-Диметилбутан	89,2	1,3875	137,6	45,5	—	20,3	2,5	11,230	90,4	0,6	9,0
Циклогексан	83,5	1,4900	0,1	Следы	—	—	89,7	57,378	99,0	0,3	0,7
Углеводороды состава C_8											
н.Октан.	85,2	1,4502	17,8	7,8	—	25,8	50,2	34,000	92,0	0,2	7,8
2,2,4-Триметилпентан	80,0	1,3990	67,6	29,8	—	20,5	11,5	11,687	80,3	8,7	11,0

* Считая на моноолефины.

2. При 500° в принятых условиях из изогексанов и из изооктана получены высоки выходы соответствующих непредельных углеводородов (от 30 до 46% за один проход).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
17. II. 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Hoog, J. Verheus, E. J. Zuiderweg, Trans. Faraday Soc. 35, 99 (1939).
2. V. J. Komarevsky, W. S. Shand, J. Amer. Chem. Soc. 66, 1118 (1944).
3. E. F. G. Herington, E. K. Rideal, F. R. S. Proceed. Royal. Soc. 184 № 999, 447 (1945).
4. Р. Д. Оболенцев и Ю. Н. Усов, Ж. общ. химии 16, 933 (1946).
5. Р. Д. Оболенцев, Ю. Н. Усов и В. В. Музовский, Сб. статей по общей химии, II, Изд. АН СССР, М., 1953, стр. 1483.
6. Н. И. Шуйкин, Т. П. Добрынина, Е. А. Тимофеева и Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1955, 952.
7. Н. И. Шуйкин, Е. А. Тимофеева, Т. П. Добрынина, Ю. Н. Плотников, Г. С. Петряева и В. М. Клейменова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1958, 896.
8. Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов жидких топлив и масел, Гостоптехиздат, М.—Л., 1953.

Н. И. ШУЙКИН, Е. А. ТИМОФЕЕВА, Т. П. ДОБРЫНИНА, Ю. Н. ПЛОТНИКОВ, Г. С. ПЕТРЯЕВА и В. М. КЛЕЙМЕНОВА

ПРЕВРАЩЕНИЯ Н.АЛКАНОВ СОСТАВА C_5—C_9 В ПРИСУТСТВИИ АЛЮМОХРОМОКАЛИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

Основное внимание в работах по исследованию превращений алканов состава C_6 и выше на окисных катализаторах, начиная с 1936 г. и до настоящего времени, уделялось реакции дегидроциклизации с образованием ароматических углеводородов [1]. При этом реакция дегидрирования алканов рассматривалась как побочная и нежелательная. Между тем получение алкенов, а также алкадиенов каталитическим дегидрированием алканов в настоящее время представляет также научный и практический интерес. Поэтому мы решили выяснить возможность проведения реакции преимущественно в направлении образования алкенов. С этой целью нами были исследованы превращения н. алканов состава C_5—C_9 в присутствии алюмохромокалиевого катализатора, проявившего высокую активность и устойчивость при проведении дегидрогенизации изопентана [2].

Все исходные углеводороды подвергались тщательной ректификации на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок. Константы перегнанных углеводородов хорошо совпали с литературными данными [3]. Опыты проводились в проточной системе при 500°; углеводороды подавались с объемной скоростью 0,5 час$^{-1}$; в каждом опыте над 30 *мл* катализатора пропускалось 100 *мл* углеводорода; продолжительность опыта составляла 7 час. Перед опытом в систему подавалось 7—8 *мл* углеводорода для активации катализатора и стабилизации температуры. После проведения каждого опыта катализатор регенерировался воздухом при 700° в течение 4—5 час. Сходимость между параллельными опытами была хорошей. Йодное число катализатов определялось бромометрическим методом [4], а содержание ароматических углеводородов методом относительной дисперсии [5]. Полученные результаты приводятся в таблице. Из данных таблицы видно, что содержание непредельных углеводородов в катализатах снижается с увеличением молекулярного веса исходного алкана в ряду н.пентан — н.октан с тем, однако, исключением, что из н. нонана непредельных углеводородов получается более, чем из н.октана, а именно 13,5 и 7,8% соответственно. Выходы же ароматических углеводородов, наоборот, повышаются по мере увеличения молекулярного веса исходного алкана с тем опять-таки исключением, что из н.нонана ароматических углеводородов образуется меньше, чем из н.октана (39,0 и 50,2% соответственно).

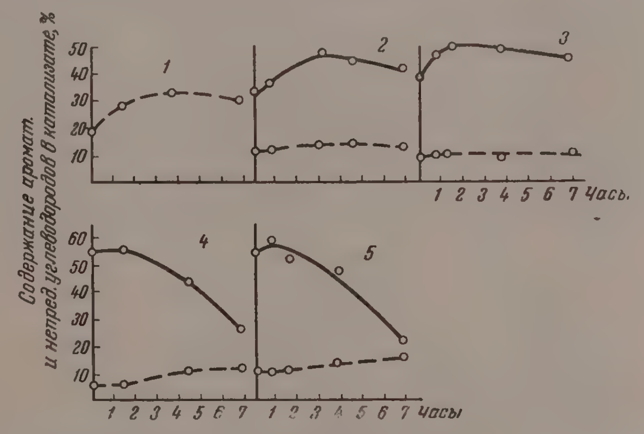
В таблице приведены суммарные результаты, полученные за 7 час. работы катализатора. На фигуре изображена зависимость содержания ароматических и непредельных углеводородов в катализатах от времени проведения реакции в пределах этих 7 час. Как видно из фигуры, кривая дегидрогенизации н. пентана проходит через максимум, содержание непредельных углеводородов в катализатах гексана и гептана остается практически постоянным в течение опыта, а в катализатах н.октана и н.но-

Таблица

Дегидрирующая и ароматизирующая способность алюмохромокалиевого катализатора

Углеводород	Выход катализата в %	n_D^{20}	Иодное число	Относительная дисперсия	Содержание углеводородов в катализате, в %: непредельных	Содержание углеводородов в катализате, в %: ароматических	Количество газа в л (НТД)	Состав газа в %: H_2	Состав газа в %: C_nH_{2n}	Состав газа в %: C_nH_{2n+2}
Пентан	93,5	1,3640	105,4	—	29,0	Следы	9,048	88,0	0,7	11,3
Гексан	86,8	1,4220	41,5	25,0	13,7	42,6	34,400	95,0	0,6	4,4
Гептан	87,9	1,4370	23,6	25,4	9,1	47,0	33,120	92,5	0,5	7,0
Октан	85,2	1,4502	17,8	25,8	7,8	50,2	34,000	92,0	0,2	7,8
Нонан	83,3	1,4460	27,3	24,2	13,5	39,0	29,500	87,5	2,1	10,4

нана содержание непредельных углеводородов повышается в 1,5—2 раза к концу опыта о сравнению с содержанием их в начале. Кривые ароматизации н. гексана и н. гептана проходят через максимум, однако к концу опыта активность катализатора сохраняется более высокой, чем в первые часы опыта. Иная картина наблюдается в случае н.октана и н.нонана. Выходы ароматических углеводородов по мере продолжительности работы катализатора резко снижаются, и содержание их в катализатах падает в 2—2,5 раза по сравнению с содержанием в первые часы работы.



Зависимость выходов ароматических (—) и непредельных (– – – –) углеводородов от времени проведения реакции. Исходные углеводороды: *1* —н. пентан; *2*—н.гексан; *3*—н.гептан; *4* — н.октан; *5* —н.нонан

Как видно из полученных результатов, нам пока не удалось при дегидрировании алканов состава C_6—C_9 получить катализаты с содержанием алкенов выше 14%. Однако мы рассчитываем путем изменения состава катализатора и условий проведения реакции существенно увеличить отношение выходов алкенов и ароматических углеводородов из н.алканов.

ВЫВОДЫ

1. Изучены превращения н. алканов от пентана до нонана в присутствии алюмохромокалиевого катализатора, показавшего высокую активность в реакции дегидрогенизации изопентана.

2. Показано, что в принятых условиях из этих алканов получаются катализаты, содержащие от 8 до 29% непредельных углеводородов и от 39 до 50% ароматических углеводородов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
17. II. 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Платэ, Каталитическая ароматизация парафиновых углеводородов, Изд. АН СССР, М.—Л., 1948.
2. Н. И. Шуйкин, Т. П. Добрынина, Е. А. Тимофеева и Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1955, 952.
3. Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов жидких топлив и масел, Гостоптехиздат, М.—Л., 1953.
4. Г. Д. Гальперн, Тр. Ин-та нефти АН СССР 4, 141 (1954).
5. Б. В. Иоффе, Ж. общ. химии 16, 1119 (1946).

М. Г. ШИРМАЗАН и М. Е. ДЯТКИНА

К ВОПРОСУ О СТРОЕНИИ ИОНА $Mo(CN)_8^{4-}$

В одной из наших работ [1] были выведены аналитические выражения и вычислены максимальные значения функций и углы между направлениями максимальных значений для атомных гибридных орбит для различных симметрий при координационных числах от 2 до 9, в том числе для координационного числа 8. При этом было показано, что при гибридизации d^4sp^3-электронов могут возникнуть восемь гибридных орбит с большими максимальными значениями с симметр ей D_{2d} (додекаэдр), соответствующей конфигурации, которую, по опытным данным, имеет ион $Mo(CN)_8^{4-}$. Недавно появилась работа Дюкюло [2], в которой также выведены аналитические выражения гибридных орбит и вычислены их максимальные значения для координационного числа 8. Однако на основании полученных Дюкюло аналитических выражений автор приходит к выводу, что при гибридизации d^4sp^3-электронов могут возникнуть лишь относительно слабые связи Поэтому опытный факт осуществления такой конфигурации свидетельствует, по мнению автора, о том, что эта конфигурация возникает не за счет гибридизации d, p и s-электронов, а за счет гибридизации с участием f-электронов, поскольку при включении f-электронов получаются гибридные орбиты с большими максимальными значениями. Этот вывод представляется несколько странным, так как едва ли можно ожидать, что у атома молибдена (с атомным номером 42) к участию в связях привлекаются f-электроны, появляющиеся, как известно, только у атома с атомным номером 58.

Мы полагаем, что Дюкюло пришел к изложенному выводу вследствие принятого им метода составления гибридных орбит, который, с нашей точки зрения, является произвольным и необоснованным и может приводить к неправильным значениям максимальных значений гибридных функций.

Дюкюло приравнивает линейные комбинации гибридных функций атомным s, p, d, f-орбитам той же симметрии. При этом, при использовании только d^4sp^3-орбит, возникают две четверки неэквивалентных гибридных орбит. Четыре гибридные функции имеют максимальное значение 2,512, а остальные четыре гибридные функции должны давать слабые связи (максимальное значение 1,483), поскольку последние гибридные орбиты расположены в плоскости xy и включение в гибридизацию орбиты d_{z^2} естественно не может привести к прочным гибридным связям. Поэтому Дюкюло отыскивает второй набор гибридных орбит, в котором атомная орбита d_{z^2} заменена на f_{xyz} и, кроме того, вместо орбит p_x и p_y берутся их линейные комбинации с f-орбитами вида $0{,}675\,p \pm 0{,}737\,f$. Таким образом, всего в гибридизацию вовлекаются три d, один s, три p и три f-электрона. Это, естественно, позволяет обеспечить образование гибридных орбит с большими максимальными значениями, но возможность образования прочных орбит едва ли может служить аргументом в пользу таких орбит, которые получены Дюкюло, поскольку при привлечении еще большего числа d- и f-электронов, вероятно, можно получить еще более прочные орбиты. Если же ограничиться только заменой орбиты d_{z^2} на f_{xyz}, это не должно вызывать весьма значительного повышения прочности гибридных связей.

Мы полагаем, что при составлении гибридных орбит следует исходить из числа атомных функций, соответствующего числу гибридных орбит, но гибридные орбиты следует приравнивать не отдельным атомным функциям, а линейным комбинациям атомных орбит одинаковой симметрии (например гибридные орбиты симметрии A_1 должны приравниваться линейным комбинациям атомных орбит той же симметрии $s+d_{z^2}$ и $s-d_{z^2}$). При этом функция d_{z^2} оказывается включенной не только в гибридные орбиты, расположенные в плоскости xy, но и в орбиты, расположенные в плоскости xz, прочность которых она может сильно повысить. Таким путем, который, по нашему мнению, осуществляется в действительности, мы находим 8 гибридных орбит, отвечающих конфигурации D_{2d} и обладающих довольно большими максимальными значениями 2,917 для одной четверки и 2,884 для второй, что обеспечивает достаточную прочность связей в ионе $Mo(CN)_8^{4-}$ и без привлечения f-электронов.

ВЫВОДЫ

Рассмотрен вопрос о гибридизации атомных орбит Mo в ионе $Mo(CN)_8^{4-}$ и показано, то додекаэдрическое строение может осуществиться без участия f-электронов.

Институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступило 24. II. 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Г. Ширмазан и М. Е. Дяткина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. (в печати).
2. C. Duculot, Compt. rend. Acad. Sci. 245, 692 (1957).

Я. И. МИНДЛИН и К. А. АНДРИАНОВ

СИНТЕЗ *m*-ТРИФТОРМЕТИЛФЕНИЛМЕТИЛДИЭТОКСИСИЛАНА И *m*-ТРИФТОРМЕТИЛФЕНИЛТРИЭТОКСИСИЛАНА

За последнее время появляется все возрастающее количество работ, посвященных синтезу кремнеорганических мономерных и полимерных продуктов с функциональными группами в алкильных и арильных радикалах, стоящих при атоме кремния. Настоящее сообщение посвящено синтезу фенил- и фенилметилэтоксисиланов с трифторметильной группой в фенильном радикале. Синтез подобных соединений приобретает значительный интерес, так как известно, что группа — CF_3 повышает термоокислительную устойчивость фенильного радикала. В литературе имеются указания на повышенную химическую устойчивость кремнеорганических соединений, содержащих трифторметильную группу [1, 2].

Для синтеза указанных соединений мы получили бензотрифторид путем обменной реакции между бензотрихлоридом и трехфтористой сурьмой в присутствии пятихлористой сурьмы. Бензотрифторид бромировался бромом в присутствии железных опилок с образованием *m*-бромбензотрифторида с выходом 53%. Синтез конечных продуктов осуществлялся в одну стадию взаимодействием металлического магния со смесью *m*-$BrC_6H_4CF_3$ и $Si(OC_2H_5)_4$ или $CH_3Si(OC_2H_5)_3$.

Таким образом, синтез может быть представлен следующими схемами реакций:

$$1.\quad C_6H_5CCl_3 + SbF_3 \xrightarrow{Sb^{+5}} C_6H_5CF_3.$$

$$2.\quad C_6H_5CF_3 + Br_2 \xrightarrow{Fe} m\text{-}BrC_6H_9CF_3.$$

$$3.\quad m\text{-}BrC_6H_5CF_3 + Mg + CH_3Si(OC_2H_5)_3\ [\text{или } Si(OC_2H_5)_4] \begin{cases} \nearrow m\text{-}CF_3C_6H_4Si(CH_3)(OC_2H_5)_2 \\ \searrow m\text{-}CF_3H_4Si(OC_2H_5)_3. \end{cases}$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез бензотрифторида. В однолитровый горизонтальный автоклав загружалось 500 *г* (2,5 *мол*) бензотрихлорида, 250 *г* (1,4 *мол*) трехфтористой сурьмы и 12,5 *г* (2% от веса SbF_3) пятихлористой сурьмы. Автоклав нагревался до 140°. Продолжительность реакции 3—3,5 часа. Максимальное давление 30—35 *атм*. После окончания реакции продукт отгонялся из автоклава, промывался до нейтральной реакции, сушился над прокаленным сульфатом натрия и подвергался разгонке при нормальном давлении. Получено: фракция I, т. кип. 102—103°; 185 *г*; выход 55% от теорет. из расчета на $CF_3C_6H_5$; n_D^{20} 1,4155; d_4^{20} 1,193; найдено MR 30,65; вычислено на $CF_3C_6H_5$ MR 30,65; фракция II, т. кип. 138—142°; 35 *г*.

Синтез *m*-бромбензотрифторида. В однолитровую трехгорлую колбу загружалось 133 *г* (0,91 *мол*) бензотрифторида и 1 *г* железных опилок. Реакционная масса нагревалась на водяной бане до 60° и в нее добавлялось 3 *мл* сухого брома. Когда реакция останавливалась, то температуру бани поднимали до 70° и добавляли еще 1 *г* железных опилок. При температуре 56—60° добавляли в течение часа 21 *мл* брома. В течение следующего часа добавляли еще 25 *мл* брома при той же температуре. После прекращения выделения бромистого водорода содержимое колбы выливалось в 700 *мл* воды. Для удаления избытка брома реакционная масса обрабатывалась сернистым газом, промывалась водой до нейтральной реакции и разгонялась с водяным паром. Маслянистый слой

m-бромбензотрифторида отделялся от воды и сушился над сульфатом натри
Продукт подвергался разгонке при атмосферном давлении. Получено: фра
ция I, т. кип. 110—150°; 27 *г* (смесь $C_6H_5CF_3$ и m-$BrC_6H_4CF_3$); фракция I
т. кип. 150—151°; 108 *г* (m-$BrC_6H_6CF_3$); выход 53%; n_D^{20} 1,4710; d_4^{20} 1,61
найдено *MR* 39,36; вычислено для m-$BrC_6H_4CF_3$ *MR* 39,381.

Синтез m-трифторметилфенилметилдиэтоксисилана. В трехгорлую колбу емкост
в 1 *л* загружалась стружка металлического магния в количестве 25 *г*, которая смач
валась 10—15 *мл* серного эфира и прогревалась до температуры 70—80°. Далее темп
ратура опускалась до 60°, и из капельной воронки прибавлялась смесь, состоящая
178 *г* (*мол*) $CH_3Si(OC_2H_5)_3$ и 217,3 *г* (1,25 *мол*) m-$BrC_6H_4CF_3$. Реакция протекает
небольшим тепловым эффектом. После введения всей смеси реакционная масса прогр
валась в течение 2 час. при 70—80°. Жидкие продукты реакции отгонялись от осадк
при остаточном давлении 10—15 *мм*, и температуре в бане не выше 120°. Отогнанна
жидкость подвергалась вторичной разгонке при остаточном давлении 13 *мм*. Р е з у л
т а т ы р а з г о н к и: фракция I, т. кип. 20—40° (13 *мм*); 140 *г* [смесь $CH_3Si(OC_2H_5$
и m-$BrC_6H_4CF_3$]; фракция II, т. кип. 105—108° (13 *мм*); 82,9 *г*; выход 30% [$CF_3C_6H_4S$
$(OC_2H_5)_2$]; d_4^{20} 1,081.

Анализ фракции II

Найдено %: (OC_2H_5) 32,1; SiO_2 21,25
Вычислено %: (OC_2H_5) 32,4; SiO_2 21,6

Синтез m-трифторметилфенилтриэтоксисилана. В однолитровую трехгорлую колб
загружалось 25 *г* стружки металлического магния. Магний смачивался 10—15 *мл* се
ного эфира и прогревался до температуры 70—80°. При температуре в бане 60° из ка
пельной воронки прибавлялась смесь, состоящая из 271,2 *г* (1,25 *мол*) m-BrC_6H_4CF
и 208 *г* (1 *мол*) $Si(OC_2H_5)_4$. Реакция начиналась примерно через 10—15 мин.; продол
жительность синтеза 2,5—3 часа.

Жидкие продукты реакции отгонялись от осадка при остаточном давлении 10—12 *м*
и температуре в бане до 120°. Отогнанные жидкие продукты синтеза подвергались вто
ричной перегонке при атмосферном давлении. Получено: фракция I, т. кип. 150—198
20 *г* [смесь $Si(OC_2H_5)_4$ и m-$BrC_6H_4CF_3$]; фракция II, 124,1 *г* [m-$CF_3C_6H_4Si(OC_2H_5)_3$
бесцветная прозрачная жидкость; d_4^{20} 1,12; кристаллический остаток 57 *г*.

Анализ фракции II

Найдено %: (OC_2H_5) 43,9; SiO_2 19,3
m-$CF_3C_6H_4Si(OC_2H_5)_3$. Вычислено %: (OC_2H_5) 44; SiO_2 19,5

ВЫВОДЫ

Были синтезированы m-трифторметилфенилметилдиэтоксисилан и m-трифторметил-
фенилтриэтоксисилан.

Поступило
25.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. L. W. Frost, Амер. пат. 2636896 (1953).
2. C. F. Kohl, Амер. пат. 2571090 (1953).

Я. Л. ГОЛЬДФАРБ и В. К. ЗВОРЫКИНА

ПОЛУЧЕНИЕ N-ОКИСЕЙ α- и α'-АМИНОНИКОТИНА

В предыдущих сообщениях нами были описаны N-окиси никотина [1] и N-метил
анабазина [2]. Продолжая исследования в этой области, мы избрали в качестве следую
щих объектов амино- и ациламиноникотины, так как они уже сами по себе представля
ют интерес в качестве физиологически активных соединений [3]. Работа проведена глав
ным образом с бензоильными производными α'-аминоникотина. Получены все возможны
N-окиси бензоил-α'-аминоникотина (I), (II), (III) и при их омылении соляной кислото
хлоргидраты N-окисей α'-аминоникотина (IV), (V), (VI) *.

Аналогично N-окисям α-амино-и ациламинопиридина, описанным Адамсом и Мийан
[5] и Катрицким [6], Pl,Py-диокиси и Py-моноокись дают окрашивание с хлорным желе
зом: бензоильные производные — красное, амины — синее. Pl-моноокись окрашива
ния с $FeCl_3$ не дает. Все три N-окиси бензоил-α'-аминоникотина являются амфотерным
соединениями, растворимыми в едких щелочах и минеральных кислотах. Приводя
для N-окисей бензоил-α'-аминоникотина формулы (I), (II) и (III), мы в данный момен

* В формулах V и VI шестичленные кольца пиридиновые.

считаем их условными, так как не исключено, что соединения (I) и (III) в определенных условиях могут существовать в виде 1, 2, 4-оксадиазолов. Мы надеемся позднее внести ясность в этот вопрос.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Pl, Py-диокись бензоил-α′-аминоникотина (I) **(монохлоргидрат).** К 12 *г* бензоил-α′-аминоникотина добавлено 150 *мл* ледяной уксусной кислоты и 35 *мл* 30%-ной H_2O_2; раствор нагревался 6 час. при 65—70°. Полученное после отгонки растворителя и соответствующей обработки водой и спиртом светло-желтое масло растворено в 50%-ном спирте, и раствор подкислен на конго концентрированной соляной кислотой. Осадок отфильтрован, дважды перекристаллизован из спирта, промыт эфиром и высушен в вакууме при 80°. Получено 8,5 *г* (выход ~55%) хлоргидрата с т. пл. 197—198° (бесцв. ромбические пластинки). С $FeCl_3$ дает красное окрашивание

Найдено %: C 56,83; H 5,81; N 11,71; Cl 9,71
$C_{17}H_{20}O_3N_3Cl \cdot {}^1/_2H_2O$. Вычислено %: C 56,91; H 5,86; N 11,71; Cl 9,90

Остаток после отгонки в вакууме фильтрата омылен 12%-ной соляной кислотой. Получено 2,05 *г* бензойной кислоты и 2,7 *г* (дважды перекристаллизованного из спирта) дихлоргидрата Pl, Py-диокиси-α′-аминоникотина с т. пл. 190—191°. С хлорным железом дает темно-синее окрашивание.

2. Основание Pl, Py-диокиси бензоил-α′-аминоникотина. К 1,8 *г* хлоргидрата добавлен 5%-ный спиртовой раствор NaOH до pH 6. Спирт отогнан в вакууме, остаток обработан хлороформом. После отгонки растворителя получено 1,3 *г* желтого кристаллического вещества с т. пл. 116—117° (высушенный в вакууме при 60°)

Найдено %: C 55,83; H 6,80; N 11,63
$C_{17}H_{19}O_3N_3 \cdot 3H_2O$. Вычислено %: C 55,59; H 6,84; N 11,44

После просушивания в вакууме при 110° (1,5 *мм*) получено аморфное вещество с т. разл. 159—162°

Найдено %: C 64,33; H 6,01
$C_{17}H_{19}O_3N_3$. Вычислено %: C 64,85; H 6,07

Монопикрат — желтые иглы из воды с т. пл. 225°

Найдено %: N 15,82
$C_{23}H_{22}O_{10}N_6$. Вычислено %: N 15,50

Перхлорат — бесцветные иглы из метилового спирта с т. пл. 222°

Найдено %: C 49,47; H 4,86
$C_{17}H_{20}O_7N_3Cl$. Вычислено %: C 49,39; H 4,84

3. Pl, Py-диокись α′-аминоникотина (дихлоргидрат IV). Дихлоргидрат (IV) получен омылением 5 *г* бензоильного производного (I) 12%-ной соляной кислотой. Выделено 1,42 *г* бензойной кислоты и 3,56 *г* (IV) с т. пл. 191—192°. После просушивания в вакууме при 100° т. пл. поднялась до 197—198°

Найдено %: C 39,71; H 6,16; N 13,79; Cl 23,58
$C_{10}H_{17}O_2N_3Cl_2 \cdot H_2O$. Вычислено %: C 40,00; H 6,33; N 14,00; Cl 23,66

Депрессии температуры плавления в смешанной пробе с продуктом из опыта № 1 не наблюдается.

Д и п и к р а т — желтые иглы из воды с т. пл. 212—213°

Найдено %: C 39,56; H 2,96; N 18,46
$C_{22}H_{21}O_{16}N_9$. Вычислено %: C 39,73; H 3,13; N 18,88

4. **Основание Pl,Py-диокиси α'-аминоникотина.** Получено разложением (IV насыщенным раствором поташа, последующей экстракцией изобутиловым спиртом перекристаллизацией из спирта-эфира. Из 3 *г* получено 1,87 *г* диокиси с т. пл. 198—200 (высушенной в вакууме при 100°). С хлорным железом дает темно-синее окрашивани

Найдено %: C 52,83; H 7,51; N 18,72
$C_{10}H_{15}O_2N_3H_2O$. Вычислено %: C 52,63; H 7,46; N 18,42

5. **Py-моноокись бензоил-α'-аминоникотина (III).** Раствор 2 *г* Pl, Py-диокиси бензоил-α'-аминоникотина в 50 *мл* абсолютного спирта насыщен при охлаждении сернистым ангидридом и оставлен на ночь при комнатной температуре. Избыток SO_2 удален н холоду током воздуха, растворитель отогнан в вакууме, остаток обработан насыщенным раствором поташа, проэкстрагирован хлороформом и высушен поташом. Полученный после отгонки растворителя продукт обработан при кипении эфиром. После частичной отгонки растворителя получено 1,14 *г* белого кристаллического веществ с т. пл. 127—128°. С хлорным железом дает красное окрашивание

Найдено %: C 68,29; H 6,34; N 14,04
$C_{17}H_{19}O_2N_3$. Вычислено %: C 68,58; H 6,39; N 14,14

М о н о п и к р а т из воды, т. пл. 209°

Найдено %: N 16,13
$C_{23}H_{22}O_9N_6$. Вычислено %: N 15,97

6. **Py-N-окись α'-аминоникотина (дихлоргидрат VI).** После нагревания 0,5 *г* Py-N окиси бензоил-α'-аминоникотина (III) в течение 2 час. с 12%-ной соляной кислотой, последующей отгонки в вакууме растворителя и отделения бензойной кислоты получе твердый хлоргидрат. После его перекристаллизации из спирта с эфиром выделено 0,31 дихлоргидрата (призматические иглы), с т. пл. 137—139°. С хлорным железом дает темно-синее окрашивание

Найдено %: C 39,34; H 6,94; Cl 22,87
$C_{10}H_{17}ON_3Cl_2 \cdot 2H_2O$. Вычислено %: C 39,74; H 6,95; Cl 23,17

7. **Pl-N-окись бензоил-α'-аминоникотина (II).** 5 *г* бензоил-α'-аминоникотина был нагреты 1 час на кипящей водяной бане с 8 *мл* 30%-ной H_2O_2. К смеси добавлено 50 *м* воды, и растворитель отогнан в вакууме. Такая обработка повторена 2 раза с водой 2 раза с абсолютным спиртом. Остаток перекристаллизован из смеси метилового спирт с ацетоном. Получено 3,7 *г* белого кристаллического вещества с т. пл. 208—209° (посл просушки в вакууме при 100°); с хлорным железом не дает окрашивания

Найдено %: C 68,24; H 6,58; N 14,04
$C_{17}H_{19}O_2N_3$. Вычислено %: C 68,68; H 6,39; N 14,14

М о н о п и к р а т — желтые иглы из метилового спирта, т. пл. 207°

Найдено %: N 16,16
$C_{23}H_{22}O_9N_6$. Вычислено %: N 15,97

8. **Pl-N-окись α'-аминоникотина (дихлоргидрат VI).** Получен омылением (II 12%-ной соляной кислотой. После отгонки растворителя и перекристаллизации и спирта с эфиром хлоргидрат имеет т. пл. 150—153° (с разложением)

Найдено %: C 45,80; H 6,42
$C_{10}H_{17}ON_3Cl_2$. Вычислено %: C 45,11; H 6,32

Д и п и к р а т — желтые иглы из воды; т. пл. 241°

Найдено %: N 19,95
$C_{22}H_{21}O_{15}N_9$. Вычислено %: N 19,35

9. **Pl, Py-диокись α-аминоникотина (дихлоргидрат).** 3 *г* бензоил-α-аминоникотин нагревались 6 час. при 67—70° с 30 *мл* ледяной уксусной кислоты и 5 *мл* H_2O_2. Остато после отгонки растворителя обработан, как указано в опыте № 1. Получена смесь Р Py-диокиси бензоил-α-амино и α-аминоникотина, дающая с $FeCl_3$ сине-лиловое окраш вание. Эфиром извлечено 0,58 *г* бензойной кислоты. Продукт окисления омылен 12% ной соляной кислотой, остаток после отгонки кислоты перекристаллизован из спирт с эфиром. Получено 0,91 *г* очень гигроскопичного вещества. После высушивания в ваку уме при 80° (1,5 *мм*) хлоргидрат плавился с разложением при 160—162° (слегка смс кает при 128°); с хлорным железом дает синее окрашивание

Найдено %: C 40,07; H 6,45; Cl 23,33
$C_{10}H_{17}O_2N_3Cl_2 \cdot H_2O$. Вычислено %: C 40,00; H 6,33; Cl 23,66

Дипикрат — желтые иглы из воды, т. пл. 197°

Найдено %: N 19,16

$C_{22}H_{21}O_{16}N_9$. Вычислено %: N 18,88

ВЫВОДЫ

Получены все возможные N-окиси бензоил-α'-аминоникотина и при их омылении соляной кислотой N-окиси соответствующих α'-аминоникотинов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
28. II. 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Л. Гольдфарб и В. К. Зворыкина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1958, 748.
2. В. К. Зворыкина, Ф. Д. Алашев и Я. Л. Гольдфарб, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1958, 788.
3. А. Е. Чичибабин и А. В. Кирсанов, Ж. русск. хим. общ. 56, 157 (1925); Я. Л. Гольдфарб, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1936, 543.
4. R. Adams, S. Miyano, J. Amer. Chem. Soc. 76, 2785 (1954).
5. A. R. Katritzky, J. Chem. Soc. 1957, 191.

Я. Л. ГОЛЬДФАРБ и В. В. КИСЕЛЕВА

О Py-N-МЕТИЛ-α-МЕТАНИКОТОНЕ
ДЕЙСТВИЕ БЕНЗОИЛХЛОРИДА НА N-МЕТИЛ-α-НИКОТОН

В результате исследования ряда производных никотина, а также метаникотина [1—4] было найдено, что эти основания, отличаясь меньшей, чем никотин, токсичностью, сохраняют некоторые из присущих ему полезных фармакологических свойств. С другой стороны, Каррер и сотрудники [5] показали, что синтезированные ими N-алкилникотоны строения (I) также менее токсичны, чем никотин, и вместе с тем лишены характерного для него свойства повышать кровяное давление. В связи с этим представляло интерес получить изомерный соединению (I) ($R=CH_3$) Py-N-метил α-метаникотон (II), содержащий вместо пирролидинового кольца аминоалкиленовый остаток, и в дальнейшем сопоставить его в фармакологическом отношении с соответствующими замещенными α-пиридонимина строения (III) [3]

N — CH₃ ; N O ; R (I) | $CH=CHCH_2CH_2NHCH_3$; N O ; CH_3 (II) | $CH=CHCH_2CH_2NHCH_3$; N NH ; CH_3 (III)

Исходным соединением для получения основания (II) нам служил N-метилникотон (I) ($R=CH_3$), описанный Каррером [5]. Для расщепления пирролидинового кольца был использован метод Пиннера [6, 7], состоящий в действии на никотин хлористого бензоила или уксусного ангидрида. Наши опыты показали, что даже в относительно мягких условиях, описанных Шпетом и Бобенбергер [8], реакция с N-метилникотоном (I) сопровождается сильным осмолением. После ряда опытов нам удалось установить, что процесс расщепления пирролидинового кольца протекает довольно гладко при нагревании N-метилникотона (I) с хлористым бензоилом в бензольном растворе. В этих условиях продукт реакции выпадает в кристаллическом виде. После очистки из него было выделено вещество с т. пл. 163,5—164,5°, имеющее элементарный состав $C_{18}H_{20}N_2O_2 \cdot {}^1/_2$ HCl (IV), который не соответствует продукту присоединения хлористого бензоила к никотону, аналогичному выделенному Пиннером [6, 7], а позднее Лофлером и Кобером [9], в реакции с никотином. При подщелачивании водного раствора (IV) и последующем извлечении хлороформом был выделен 1-метил-3[4'-метилбензоиламинобутенил-(1')] пиридон-(2) (V), который снова давал соединение (IV) при взаимодействии с HCl. Изучение свойств соединения (IV) привело нас к выводу, что оно, вероятно, является

полухлоргидратом 1-метил-3-[4′-метилбензоиламинобутенил-(1′)]-пиридона (2). При к пячении с соляной кислотой оба соединения (IV) и (V) образуют основание (II

(I) $\xrightarrow{C_6H_5COCl}$ $C_{18}H_{20}O_2N_2 \cdot {}^1/_2HCl$ (IV) $\xrightarrow{-HCl}$ $\xrightarrow{+HOH}$ $CH{=}CHCH_2CH_2NHCH_3$ (II)

$\xrightarrow{-HCl}$ $CH{=}CHCH_2CH_2N(CH_3)COC_6H_5$ (V) $\xrightarrow{+HCl}$ (IV); (V) $\xrightarrow{+HOH}$ (II); (II) $\xrightarrow{(C_6H_5CO)_2O}$ (V)

Интересно отметить, что бензоильное производное строения (V) дает кристаллически пикрат, в котором на 1 *мол* (V) приходится 0,5 *мол* пикриновой кислоты, но при де ствии хлорной кислоты выделяется соль, содержащая на 1 *мол* (V) 1 *мол* кислот Основание (II) образует с пикриновой кислотой в спиртовом растворе монопикра а с HCl—дихлоргидрат. Вопрос о возможных причинах различного состава солей упомянутых основаниях будет нами рассмотрен позднее.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ру-N-метилникотон получался, по Карреру [5], окислением йодгидрата Р йодметилата никотина красной кровяной солью, но нами был изменен способ извле ния его из реакционной массы, главным образом с целью выделения исходного проду та, не вошедшего в реакцию. Для этого раствор после высаливания поташом извл кался хлороформом, оставшийся после отгонки хлороформа маслянистый остаток обр батывался бензолом; при этом N-метилникотон переходил в раствор, а Ру-йодметил никотина (в виде основания) оставался в достаточно чистом виде (выход 43%) и мог бы вновь использован для окисления. После отгонки бензола и перегонки остатка в вак уме получался N-метилникотон с выходом 30—35% (по Карреру выход 18%).

Действие хлористого бензоила на Ру-N-метил-α-никотон. К раствору 5 *г* метилникотона (т. пл. 85°) в 25 *мл* сухого бензола постепенно прибавлялс раств 3,3 *мл* бензоилхлорида в 5 *мл* сухого бензола; на дне колбы выделилось масло. Сме нагревалась 5 час. на водяной бане; масло закристаллизовалось. Прозрачный раств слит декантацией, остаток несколько раз растерт с бензолом, затем с эфиром для очи ки от бензоилхлорида. Высушенный продукт — 7,9 *г* плавился при 152—155°; вых 97%. После перекристаллизации из спирта получено 5,6 *г* кристаллического бесцве ного вещества с т. пл. 162—164° (70%), после повторной перекристаллизации т. п 163,5—164,5°. Вещество растворимо в горячей воде и спирте, не растворимо в эфи диоксане; обесцвечивает раствор перманганата и бромную воду. Спектрографическ исследования подтвердили наличие двойной связи, сопряженной с двойными связям пиридинового кольца

Найдено %: C 68,47; H 6,67; N 8,79; Cl 5,93; HCl 5,78
$C_{18}H_{20}O_2N_2 \cdot {}^1/_2HCl$. Вычислено %: C 68,74; H 6,52; N,8,91; Cl 5,65; HCl 5,8

Определение содержания HCl проводилось титрованием водного раствора навес вещества 0,01 *N* раствором едкого натра по бромкрезолпурпуру. При нагревании в щества (IV) со спиртовым раствором HCl оно не изменилось, т. е. при этом не происх дило присоединения HCl.

Получение 1-метил-3[4′-метилбензоиламинобутенил-(1′)]-пиридона-(2). Из 20 Ру-N-метилникотона и 13,2 *мл* бензоилхлорида в условиях, описанных в предыдущ опыте, было получено твердое вещество, плавящееся при 160—162°. Осадок без очист был растворен в 150 *мл* 10%-ной соляной кислоты при слабом нагревании; раствор н сколько раз проэкстрагирован эфиром для очистки от бензойной кислоты и при охла дении подщелочен до ясной щелочной реакции [8]. Всплывшее масло извлечено хлор формом. Оставшееся после отгонки хлороформа темно-красное масло закристаллиз валось под слоем эфира. Получено 26 *г* вещества с т. пл. 88—92°, после перекристалл зации из бензола 21,2 *г* (70%), т. пл. 96—98°, после повторной перекристаллизац т. пл. 99,5—101° (иглы из бензола). 1-Метил-3[4′-метилбензоиламинобутенил-(1′)]-п ридон-(2) легко растворим в воде, спирте, горячем бензоле, очень трудно — в горяч эфире

Найдено %: C 72,99; H 6,93; N 9,20
$C_{18}H_{20}N_2O_2$. Вычислено %: C 72,97; H 6,76; N 9,46

Хлорат: т. пл. 214—215° (из воды)

Найдено %: C 54,78; H 5,47; Cl 8,69
$C_{18}H_{21}O_6N_2Cl$. Вычислено %: C 54,47; H 5,30; Cl 8,95

Тот же хлорат образуется при прибавлении хлорной кислоты к спиртовому раствору вещества (II).

Пикрат: т. пл. 133—134° (из воды)

Найдено %: C 61,06; H 5,16; N 11,93
$C_{18}H_{20}N_2O_2 \cdot {}^1/_2C_6H_3N_3O_7$. Вычислено %: C 61,39; H 5,24; N 11,94

При нагревании 0,5 *г* (V) с 0,3 *мл* 10%-ного раствора HCl в абсолютном метаноле из расчета 0,5 *мол* HCl на 1 *мол* (V) с выходом 86% было получено (IV); то же вещество было выделено при нагревании (V) с хлористым водородом, взятым из расчета 1 *мол* на 1 *мол* (V).

Омыление вещества (IV). При кипячении 20 *г* (IV) с соляной кислотой (1 : 1) в течение 10 час. было выделено 7,5 *г* (92%) бензойной кислоты и 16,6 *г* (92%) дихлоргидрата 1-метил-3[4′-метиламинобутенил-(1′)]-пиридона-(2) с т. пл. 213—214°. После двух перекристаллизаций из абсолютного спирта получены кристаллы с т. пл. 226—227° (в запаянном капилляре)

Найдено %: C 49,66; H 6,87; Cl 26,16
$C_{11}H_{16}N_2O \cdot 2HCl$. Вычислено %: C 49,81; H 6,80; Cl 26,79

Основание 1-метил-3[4′-метиламинобутенил-(1′)]-пиридон-(2) выделено из дихлоргидрата обычным способом в виде светло-желтого масла, которое было дважды перегнано в вакууме; т. кип. 180° (2 *мм*) и 174° (1,5 *мм*)

Найдено %: C 68,72; H 8,27
$C_{11}H_{16}N_2O$. Вычислено %: C 68,75; H 8,33

Эквивалентный вес вещества был определен титрованием навески его 0,1 *N* раствором H_2SO_4 по бромтимол-синему; найдено экв. 198; 199; 198; вычислено *M* 192.

Из спиртового раствора основания после прибавления спиртового раствора HCl эфиром был осажден хлоргидрат, который оказался идентичным с исходным дихлоргидратом 1-метил-3[4′-метиламинобутенил (-1′)]-пиридона-(2). Тот же дихлоргидрат был получен из основания, выделенного после омыления (V). При бензоилировании основания бензойным ангидридом в бензоле с выходом 97% было получено бензоильное производное, идентичное с описанным выше (V).

Монопикрат основания: т. пл. 231—233° (оранжевые иглы из спирта); из воды, т. пл. 233—235°

Найдено %: N 16,44
$C_{17}H_{19}N_5O_8$. Вычислено %: N 16,63

Тот же монопикрат был получен из основания, выделенного после омыления (V).

ВЫВОДЫ

Расщеплением пирролидинового кольца N-метил-α-никотона бензоилхлоридом получен 1-метил-3[4′-метилбензоиламинобутенил-(1′)]-пиридон-(2), а при омылении последнего — Py-N-метил-α-метаникотон.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
28. II. 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Чичибабин и А. В. Кирсанов, Ж. русск. хим. общ. 56, 157 (1925).
2. Я. Л. Гольдфарб, Диссертация, М., 1946; Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1936, 543.
3. Е. Н. Караулова, Диссертация, М., 1948. Я. Л. Гольдфарб и Е. Н. Караулова, Ж. общ. хим. 18, 117 (1948); Докл. АН СССР 65, 843 (1949).
4. М. С. Кондакова, Диссертация, Казань, 1942; Я. Л. Гольдфарб и М. С. Кондакова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1951, 610.
5. P. Karrer, R. Widmer, Helv. chim. acta 8, 364 (1925); P. Karrer, T. Takahashi, Helv. chim. acta 9, 458 (1926).
6. A. Pinner, R. Wolffenstein, Ber. 24, 61, 1376 (1891).
7. A. Pinner, Ber. 27, 1053, 2861 (1894); Arch. Inst. farmacol. exptl. 231, 378 (1893). Arch. Inst. farmacol. exptl. 233, 572 (1895).
8. E. Späth, G. Bobenberger, Ber. 77, 362 (1944).
9. R. Löffler, S. Kober, Ber. 42, 3434 (1909).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 7

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

О МЕХАНИЗМЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА В ПРИСУТСТВИИ ТРИБУТИЛБОРА

Глубокоуважаемый редактор!

Бопалкилы являются новым типом катализаторов полимеризации ненасыщенных соединений [1—5] и выяснение механизма каталитического действия боралкилов представляет несомненный интерес. В ходе изучения процесса эмульсионной полимеризации акрилонитрила в присутствии трибутилбора нами установлено, что в отсутствие кислорода (как в жидкой, так и в газовой фазах) полимеризации акрилонитрила при 20 и 50° не происходит. В то же время при применении акрилонитрила или воды (или обоих компонентов), неосвобожденных от кислорода, или при проведении полимеризации без вытеснения воздуха из ампулы азотом полимеризация акрилонитрила протекает хорошо и выход полиакрилонитрила достигает 60%. Инициирование полимеризации акрилонитрила трибутилбором включает, по-видимому, промежуточную стадию образования продуктов взаимодействия трибутилбора с кислородом, которые и являются инициаторами полимеризации. Эти продукты могут быть соединениями перекисного характера; известно, что триметилбор при действии кислорода легко образует перекись [6].

Низкий выход полиакрилонитрила, наблюдавшийся нами ранее [1] при полимеризации акрилонитрила в присутствии трибутилбора в толуоле объясняется тем, что полимеризацию проводили в атмосфере азота, освобожденного от кислорода, а растворитель и мономер перед проведением полимеризации перегоняли, в результате чего они освобождались от большей части растворенного в них кислорода.

Г. С. Колесников и Л. С. Федорова

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
29.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников и Л. С. Федорова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 236.
2. Г. С. Колесников и Н. В. Климентова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 653.
3. Г. С. Колесников и Т. А. Соболева, Химич. наука и промышленность, 2, 663 (1957).
4. Г. С. Колесников и Т. А. Соболева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1958, 242.
5. J. Furukawa, T. Tsuruta, S. Jnoue, I. Polymer Sci. 26, 234 (1957).
6. R. C. Petry, F. H. Verhoek, J. Am. Chem. Soc. 78, 6416 (1956).

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ φ-ОЛЕФИНОВ

Глубокоуважаемый редактор

Как нам кажется, изучение каталитического гидрирования φ-олефинов, помимо практического значения, имеет непосредственное отношение к важному вопросу теории гетерогенного катализа. Скорость гидрирования должна находиться в зависимости от состояния π-связи олефинов и увеличиваться с понижением ее электронной плотности, если первичным актом является снятие электронов молекулой олефина с решетки катализатора. В этом отношении φ-олефины, обладающие исключительно большим

сродством к нуклеофилам, являются соединениями уникального характера. Нами показано, что φ-этилен, φ-пропилен, φ-изобутилен и др. φ-олефины гладко гидрируются молекулярным водородом на палладиевом и никелевом катализаторе.

Таблица

Формула исходного олефина	Катализатор	Температура гидрирования в °С	Продукты гидрирования	Выход в %	Температура кип. в °С
$CF_2{=}CF_2$	Pd	~20	CF_2HCF_2H	96	—22,5
$CF_2{=}CF_2$	Ni	90—100	CF_2HCF_2H	66	—22,5
			CF_2HCFH_2	14	3
$CF_3CF{=}CF_2$	Pd	~20	CF_3CFHCF_2H (I)	96	5
$(CF_3)_2C{=}CF_2$	Pd	~20	$(CF_3)_2CHCF_2H$ (II)	95	33
$(CF_3)_2C{=}CF_2$	Ni	100	$(CF_3)_2CHCF_2H$	10	33
			$(CF_3)_2CHCH_3$	75	21
$CF_2{=}CFCl$	Pd	~20	$CF_2{=}CFH$	60	—51
			CF_2HCFH_2	25	3
$CF_3{-}CF{=}CFH$ (IV)	Pd	~20	$CF_3CFH{-}CFH_2$	65	20
$(CF_3)_2C{=}CFH$ (V)	Pd	~20	$(CF_3)_2CHCFH_2$ (III)	85	40
$(CF_3)_2C{=}CH_2$ (VI)	Pd	~20	$(CF_3)_2CHCH_3$	85	21

Гидриды (I), (II) и (III) легко дегидрофторируются с образованием соответствующих олефинов: (IV) с т. кип. — 20°; (V) с т. кип. 17° и (VI) с т. кип. 13°.

Найдено для I %: C 23,33; H 1,28; F 74,93; M 151
» » II %: C 23,88; H 1,06; F 74,76; M 202,8
» » III %: C 26,26; H 1,66; F 72,29; M 183
» » IV %: C 27,21; H 0,79; F 72,04; M 133
» » V %: C 25,98; H 0,67; F 73,13; M 182,6

На основании наблюдений о понижении скорости гидрирования обычных олефинов [1] при переходе от этилена через пропилен к изобутилену, а также результатов работы Парка [2] по составлению теплот гидрирования $CH_2 = CHCl$ и $CF_2 = CFCl$ можно с большой степенью вероятности предполагать, что легкость гидрирования в ряду φ-олефинов возрастает от φ-этилена к φ-изобутилену. Исследование продолжается.

И. Л. Кнунянц, Е. И. Мысов
и *М. П. Красуская*

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
12.V.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Shuster, Z. Elektrohem. 38, 614 (1932).
2. J. R. Lacher, A. Klanpour, F. Oettig, J. D. Park. Trans. Faraday Soc. 52, 1500 (1956)

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 7

ХРОНИКА

ГОДИЧНОЕ ОБЩЕЕ СОБРАНИЕ ОТДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК АКАДЕМИИ НАУК СССР

24—25 марта 1958 г. в аудитории Института физической химии АН СССР состоялось годичное общее собрание Отделения химических наук. Отчетный доклад о важнейших достижениях научных учреждений Отделения химических наук АН СССР и филиалов в 1957 г. и о научно-организационной деятельности Бюро Отделения сделал академик-секретарь Отделения химических наук акад. Н. Н. Семенов.

В результате успехов, достигнутых нашей страной в знаменательный год сорокалетия Великой Октябрьской революции, легенда о слабости советской науки, так упорно пропагандируемая за рубежом, рухнула. Народы всего мира увидели, что советский народ за годы социалистического развития сумел создать науку, во многом опередившую науку США и других передовых в техническом отношении капиталистических стран. Напомнив, что на юбилейной сессии Верховного Совета Н. С. Хрущев от имени партии и правительства выразил благодарность ученым, инженерам и рабочим нашей страны, акад. Н. Н. Семенов сказал: «Все это возлагает на нас исключительную ответственность, мы должны еще быстрее развивать нашу науку, быть достойными нашей великой страны, создавать новые научные ценности на благо нашей Родины, не успокаиваться на успехах, обращать особое внимание на те разделы науки, где мы отстаем, и быстро выправить положение так, чтобы на всех решающих участках науки быть впереди».

Значительная часть доклада была посвящена изложению важнейших достижений институтов Отделения. Весьма существенные результаты получены в 1957 г. в Институте физической химии. Исследования адсорбционного понижения прочности и пластичности металлов позволили разработать теорию действия активных смазок в процессе обработки металлов давлением, создать ряд новых активных смазок. Закончена разработка теории образования двойного слоя на границе металл—полупроводник. Создана потенциальная теория физической адсорбции для адсорбентов с энергетически неоднородной поверхностью. В результате применения изотопов для исследования механизма катализа подтверждены новые представления в области катализа, развиваемые в Институтах физической химии и химической физики. Успешно развивались исследования в области электрохимической кинетики, новые работы по применению электрохимии к вопросам теории строения. Развита теория прохождения тока через границу полупроводник — электролит. Получены интересные данные по радиационному окислению органических соединений кислородом органического растворителя. Выделены весомые количества технеция из облученного нейтронами молибдена и изучены некоторые его свойства. Предложены для внедрения и успешно проходят испытания методы разрушения тепловых облаков и туманов; улавливания силикозоопасной пыли; противокоррозийной защиты различных объектов и др.

Недостатком в работе Института физической химии является слабая связь между отдельными лабораториями и отделами.

В Институте химической физики в отчетном году получила дальнейшее развитие теория цепных реакций. Разработана теория распространения ударных волн малой амплитуды с учетом нелинейности. Созданная ранее в институте теория теплового взрыва была развита и распространена на область взрыва конденсированных взрывчатых систем. Разработан новый метод окисления простейших углеводородов в жидкой фазе при температуре и давлении, близким к критическим.

Большие успехи достигнуты в области создания новых приборов. Для изучения быстро протекающих процессов сконструирована новая модель «лупы времени», позволяющая делать до 33 миллионов кадров в секунду. Создан новый тип масс-спектрометра. Положенный в основу принцип перезарядки ионов позволяет получить малолинейчатые спектры. Разработаны пьезоэлектрические измерители давления. Сконструирован прибор электронного парамагнитного резонанса для исследования химической кинетики. В Лаборатории анизотропных структур получены новые результаты по стеклопластикам.

В Институте высокомолекулярных соединений достигнуты успехи в создании теплостойких полимеров, в том числе и прозрачных. Полу-

ены новые данные по механизму каталитической полимеризации. Открыта новая озможность получения блок-полимеров с различным числом и величиной блоков. становлена связь между скоростями разрушения и ползучести полимеров, развита еория прочности и деформируемости ориентированных полимеров, а так же теория нутри- и межмолекулярного взаимодействия. Продолжались работы по стабилизации еллюлозы и ее производных, выяснению механизма окислительной деструкции эфиов целлюлозы. Синтезированы новые сорбенты с высокой избирательностью, новые цинтилляционные пластмассы, полиэлектролиты, пригодные для целей улучшения труктуры почвы, флотации и коагуляции. Созданы новые приборы для изучения фотолaстического эффекта, динамического двулучепреломления, для изучения реакций методом электронного магнитного резонанса и др.

В Институте элементоорганических соединений на основе ранее развитых теоретических представлений созданы новые методы синтеза различных элементоорганических соединений. Впервые осуществлены реакции алкилирования ферроценов и выяснено влияние различных заместителей на ориентацию. Найден новый метод синтеза производных тропилия. Показаны большие возможности получения различных элементоорганических соединений при помощи реакции триалкилалюминия с галогенидами различных элементов. Осуществлены интересные синтезы серусодержащих пептидов. Синтезированы новые илидные системы с зарядами, разделенными ароматическим кольцом. Продолжено развитие теории таутомерного равновесия.

Для Института элементоорганических соединений характерно стремление использовать результаты теоретических исследований и представлений для решения больших практических задач, в частности для создания новых мономеров и полимеров. Значительное количество работ находится в стадии внедрения: синтез аминоэнантовой кислоты для производства волокна «Энант», синтез тиодивалериановой кислоты, а также высокофторированных соединений для пластификаторов и смазочных масел.

Большой интерес представляют высокотермостойкие материалы на основе полиорганометаллосилоксанов и резиноподобные материалы высокой теплостойкости на основе кремнеорганических соединений. Получено большое количество элементоорганических полимеров, содержащих фосфор, кремний, германий, олово и другие элементы. Продолжаются работы по синтезу новых фосфорорганических инсектисидов.

Широким фронтом велись исследования в Институте органической химии. Получены новые данные, подтверждающие структурный и энергетический принцип мультиплетной теории. Успешно развивались исследования путей синтеза и свойств различных типов борорганических соединений, кремнеорганических мономеров, виниловых соединений. Создан принципиально новый путь получения макроциклических соединений, основанный на раскрытии тиофеновых колец. Применение меченых атомов позволило получить интересные данные для выяснения механизма ряда реакций (азоксисочетания, изомеризации, азоксисоединения).

Многие работы имеют большое народнохозяйственное значение. Разработан двухстадийный метод получения изопрена из изопентана с высоким выходом. Предложен метод комплексной переработки нефтяных остатков с получением газообразных олефинов и одновременным восстановлением руд цветных металлов. Разработаны и одобрены парфюмерной промышленностью новые эффективные методы синтеза ряда душистых веществ (перола, гераниола, фарнезола). Синтезированы новые люминофоры. Установлено, что окисленный азотной кислотой лигнин может быть успешно использован при бурении нефтяных и газовых скважин. Найден эффективный способ синтеза инсектисида изодрина. Показано, что путем гидрирования в кислой среде дешевого пентазансодержащего сырья можно получать с высоким выходом ценные многоатомные спирты.

В Отделе химии, нефти и газа Института нефти успешно завершены работы по синтезу пропилена и полипропилена, по полимеризации этилена в высокоплавкий полиэтилен, по изучению радиолиза углеводородов под действием ядерных излучений, по высокоскоростному крекингу парафиновых углеводородов.

В Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова успешно продолжались исследования физико-химических свойств соединений редких элементов, изучались состав, строение и реакционная способность в зависимости от температуры, давления, концентрации и других факторов равновесия. Получены новые данные по химии комплексных соединений. Завершена разработка новой теории гидратации ионов в водных растворах. Успешно прошли промышленные испытания нового метода получения безводного хлористого олова и метода хлорного рафинирования олова. Разработан новый метод группового осаждения металлов платиновой группы, дающий возможность практически полностью извлечь все платиновые металлы из бедных растворов.

В Институте химии силикатов предложен новый метод получения метилсилоксанхлоридов, содержащих в цепи чередующиеся атомы кремния и углерода. Удалось расширить область применения реакции каталитической дегидроконденсации триалкилсиланов с различными окси-, оксо- и полиоксиорганическими соединениями. Установлено, что гексаалкилдисилоксаны способны расщепляться под действием спиртов; таким путем можно синтезировать кремнеорганические соединения. Завершен цикл работ по исследованию главнейшего минерала керамики — муллита,

по изучению твердых фаз, образующихся при нагревании окислов элементов четве[р]той группы периодической системы Менделеева. Закончена подготовка монографии – учебника «Технология шлифовки и полировки стекла».

Институт успешно проводит работы по промышленному внедрению специальны[х] видов защитных покрытий и пропиток.

В Институте геохимии и аналитической хими[и] им. В. И. Вернадского успешно развивались исследования по геохимии ни[о]бия, тантала, циркония, гафния, молибдена, редкоземельных элементов, цинка, свин[ца], урана, бора. Продолжались исследования по определению абсолютного геологи[]ческого возраста пород радиоактивными методами. Были обнаружены новые биогеохи[]мические провинции. Найдено при помощи нейтронного каротажа крупное борно[е] месторождение. По аналитической химии разрабатывались методы спектрального[,] рентгеноспектрального, осциллографического, хроматографического и радиоактива[]ционного анализа многих химических элементов. Успешно продолжались исследовани[я] по ядерной химии.

В Радиевом институте им. В. Г. Хлопина экспериментально подтвер[]ждено открытое ранее цис-влияние в комплексных соединениях двухвалентной плати[]ны. Успешно развивались исследования свойств различных соединений урана, тория[,] плутония, радиоциркония, радиониобия, редких земель. Получены интересные да[н]ные в результате исследования поведения веществ в растворах при крайних разба[в]лениях. Успешно продолжались исследования механизма расщепления сложных яде[р] на быстрых частицах; изучение природы космических лучей; определение абсолютно[го] геологического возраста. Разработан метод получения особо мелкозернистых фо[то]эмульсий, обладающих высокой чувствительностью.

В Гидрохимическом институте успешно продолжались исследо[]вания физико-химических условий формирования природных вод и изменений гидр[о]химического режима водоемов в связи с гидротехническим строительством.

В Казанском филиале Академии наук СССР синтезированы и исследо[]ваны новые фосфор- и мышьякорганические соединения. Разработан общий метод си[н]теза всевозможных замещенных амидофосфатов. Предложена методика синтеза св[о]бодного радикала дифенилпикрилгидразина. Проводятся широкие испытания ин[]сектисидов «октометил», «дитиофос» и лекарственного препарата «фосорбин». Пр[о]должаются исследования нефти и природных газов месторождений Татарской ре[с]публики.

В Уральском филиале АН СССР разработан способ комплексно[й] переработки пылей и возгонов с извлечением редких элементов. Проводились исследо[]вания по электролизу редких металлов, по изысканию твердого электролита для то[п]ливного элемента. Дана количественная характеристика реакционной способност[и] бензольного ядра в реакциях алкилирования олефинами в зависимости от природ[ы] катализатора, алкильных групп и температуры процесса. Практически важные р[е]зультаты получены по созданию высококачественных реактивных и дизельных топлив.

В Башкирском филиале успешно ведутся исследования по созданию новых методов переработки сернистых нефтей.

Подводя итоги, докладчик отметил, что за последние годы, особенно за 1957 г[.] достигнуты значительные успехи в области органического синтеза, теории строения [и] реакционной способности органических веществ. В первую очередь мы обязаны эти[м] Институту элементоорганических соединений, который быстрыми шагами вырастае[т] в один из наиболее значимых в мире центров развития химии элементоорганически[х] соединений. Существенные успехи достигнуты в области химии нефти и тяжелого орга[]нического синтеза, хотя темпы развития в этой области нельзя считать достаточными. Необходимо значительно усилить исследования в области химии полимеров и тонког[о] синтеза природных и биологически важных соединений. В области неорганическо[й] химии на достаточно высоком уровне стоят работы по химии комплексных соедине[]ний, особенно платиновых металлов, по радиохимии и геохимии. Некоторые успе[]хи достигнуты по химии редких элементов, однако здесь требуется также зна[]чительно расширить фронт работ. Недостаточно развиты работы в области общи[х] вопросов неорганической химии, теории валентности, термохимии, химии полупро[]водников.

В области физической химии работы институтов Отделения химических нау[к] стоят на достаточной высоте по проблемам поверхностных явлений, химии электрод[]ных процессов, химической кинетики и катализа, горения и взрыва. По-прежнему в хи[]мии недостаточно применяется квантовая механика. Отставание в области создания со[]временных новых физических и физико-химических методов исследования в основно[м] обусловливается отсутствием необходимой базы приборостроения.

* * *

Вторая часть отчетного доклада была посвящена научно-организационной дея[]тельности. В отчетном году основное внимание уделялось выявлению и усилению наибо[]лее перспективных направлений, организационному обеспечению новых направлени[й] в науке, концентрации научных усилий на решении важнейших задач. При решени[и] важных вопросов к работе Бюро широко привлекались сотрудники институтов Отделе[ния]

ния, отраслевых институтов, работники Госплана, Государственного научно-технического комитета, министерства химической промышленности, высшей школы, совнархозов. Много внимания было уделено вопросу организации научных исследований в ближайшее семилетие.

В качестве важнейших проблем, которые должны быть в основном решены в 1959—1965 гг., были приняты следующие: 1. Научные основы получения высокомолекулярных соединений, мономеров и вспомогательных веществ. 2. Химия природных и биологически важных соединений. 3. Химия полупроводниковых веществ и электрохимические источники тока. 4. Химия редких элементов. 5. Радиоизотопы и излучения в химии. 6. Синтез и использование в народном хозяйстве элементно-органических соединений. Совместно с другими отделениями Академии наук будут решаться вопросы, относящиеся к проблемам геохимии и взаимодействию частиц высоких энергий с веществом.

Предполагается, что для решения важнейших проблем будет использовано ~50% сил и средств институтов Отделения химических наук, филиалов и республиканских академий; ~30% будет использоваться для решения теоретических вопросов и проведения поисковых исследований и ~20% — для решения других важных задач. По каждой из намеченных важнейших проблем были составлены и обсуждены широкие программы исследований на ближайшие 7 лет, а также предусмотрены мероприятия для обеспечения этих программ. Особое внимание было уделено развитию химии высокомолекулярных соединений. Проведена значительная работа в постановке вопроса о ликвидации отставания в производстве и применении полимеров и расширении фронта научно-исследовательских работ в этой области. Отделение совместно с министерством химической промышленности и министерством высшего образования участвовало в работе Госплана по подготовке проекта решения правительства, предусматривающего весьма значительное развитие работ в области полимеров. Проблема полимеров является основной проблемой химического отделения. Для научного руководства всеми работами при Отделении создан Совет по полимерам, в состав которого вошли ведущие работники Академии наук, отраслевых институтов и промышленности, а также представители Госплана, министерства химической промышленности, Государственного научно-технического комитета. Научные исследования по полимерам будут значительно расширены в большинстве институтов Отделения; они будут проводиться в тесном контакте с другими научными учреждениями.

Много внимания было уделено вопросу развития химии в Сибирском отделении. Намечена сеть химических институтов, которые будут созданы в Сибири в ближайшие годы. Рекомендованы видные ученые, которые возглавят деятельность этих институтов. Готовятся кадры инициативных молодых научных работников, которые с большой охотой поедут работать в Сибирь. Обсуждены важнейшие вопросы, которыми следует заниматься в первую очередь во вновь создаваемых институтах. Акад. Н. Н. Семенов отметил, что «химическая группа Сибирского отделения, как в смысле высокой квалификации руководителей, так и комплекса организуемых институтов, будет достаточно сильной, разносторонней и сможет успешно конкурировать через 4—5 лет с Москвой».

В вопросах внедрения основных достижений науки в народное хозяйство в отчетном году имелись некоторые успехи, однако, как правило, результаты работ внедряются слишком медленно с огромной затратой времени и сил научных сотрудников. Бюро Отделения принимает меры в решении организационных вопросов, однако частными мерами нельзя добиться нормализации вопроса. Необходимо решить вопрос о мерах ускорения внедрения достижений науки в общегосударственном масштабе. Большое значение в этом вопросе имеет установление более тесной связи с местными организациями, прежде всего совнархозами. Этому, по-видимому, способствовала бы некоторая децентрализация управления научными учреждениями Академии наук, например создание филиалов Отделения в крупнейших центрах (Ленинград, Казань).

Подводя итоги проведенным в 1957 г. по плану Отделения Академии наук конференциям, совещаниям и симпозиумам, можно отметить, что в целом их результаты следует оценить как положительные. Основным недостатком, упорно сохраняемым руководителями оргкомитетов, является перегруженность докладами и обусловленная этим недостаточность времени для дискуссий. Следует усилить контроль за реализацией предложений и рекомендаций, принятых на совещаниях.

Отчетный год характерен установлением более тесных связей с зарубежными учеными, особенно с учеными стран народной демократии. С научными учреждениями ряда стран заключены соглашения о научном сотрудничестве. Свыше 180 научных сотрудников выезжало за границу и более 200 зарубежных ученых посетили институты Отделения. На международных съездах, конгрессах учеными Отделения было сделано ~150 докладов и сообщений. Проведена значительная работа с тем, чтобы усилить эффективность международных связей. В первую очередь предусматривается участие в тех международных мероприятиях, которые имеют важное значение для развития ведущих отраслей химии.

По-прежнему узким местом в работе Отделения является большая перегрузка редакционного портфеля всех журналов Отделения. Срок нахождения статей в редакции с момента их поступления до публикации недопустимо возрос. В настоящее время Бюро Отделения принимает меры для исправления создавшегося положения.

В обсуждении отчетного доклада приняли участие: акад. А. Е. Арбузов, А. П. Виноградов, С. И. Вольфкович, И. Л. Кнунянц, А. Н. Фрумкин, члены-корр. АН СССР С. Н. Данилов, Б. В. Дерягин, И. А. Казарновский, И. Е. Старик, доктора наук В. Т. Быков, К. М. Горбунова, В. И. Иванов, Н. А. Торопов и др.

Активная дискуссия развернулась по вопросу о создании филиалов Отделения. Много внимания в выступлениях было уделено вопросам организации исследований по важнейшим направлениям и в особенности по полимерам, вопросам внедрения достижений науки в народное хозяйство. Акад. А. Е. Арбузов очень остро поставил вопрос о необходимости проведения срочных и радикальных мер для улучшения снабжения реактивами и современным научным оборудованием. Акад. И. Л. Кнунянц отметил, что Бюро Отделения занималось важными вопросами химической науки Советского Союза. Подчеркнул роль Бюро Отделения и академика-секретаря Отделения акад. Н. Н. Семенова в постановке общегосударственной задачи развития работ в области химии полимеров.

Общее собрание одобрило в целом деятельность Бюро Отделения химических наук и наметило основные задачи на дальнейший период.

ВСЕСОЮЗНОЕ СОВЕЩАНИЕ ПО ХРОМАТОГРАФИИ

3—6 февраля 1958 г. состоялось совещание по хроматографии, созванное Комиссией по хроматографии при Отделении химических наук АН СССР. На совещании были рассмотрены вопросы теории и применения ионообменной и адсорбционной хроматографии, а также возможности применения различных видов хроматографии для анализа и разделения веществ. Работа совещания велась на пленарных заседаниях и в трех секциях. Всего было заслушано около шестидесяти докладов.

Открывая совещание, председатель Комиссии по хроматографии член-корр. АН СССР К. В. Чмутов отметил большое значение хроматографии в современной науке. За последние годы методы хроматографии бурно развиваются и являются весьма перспективными и передовыми методами. Достигнуты существенные успехи в развитии теории неравновесной хроматографии и новых приемах хроматотермографии. Синтезирован ряд новых марок смол, усовершенствована технология производства ионитов, разработан ряд новых и автоматических приборов и устройств для целей хроматографии. Улучшилось качество хроматографической бумаги. В области промышленного применения хроматографии проведены исследования и испытания обессоливающих установок в условиях их эксплуатации на тепловых электростанциях сверхвысоких и сверхкритических параметров пара. Предложены лабораторные способы изготовления ионитовых мембран.

В докладах по теории хроматографии было отмечено, что теория неравновесной хроматографии получила развитие в работах С. Е. Бреслера, А. А. Жуховицкого, О. М. Тодеса, Н. Н. Туницкого. А. А. Жуховицкий и О. М. Тодес развили теорию фронтального процесса, Н. Н. Туницкий разработал теорию неравновесной хроматографии на основе методов статистики. С. Е. Бреслер предложил общее дифференциальное уравнение неравновесной хроматографии, представляющее уравнение материального баланса. Бреслеру удалось учесть запаздывание в установлении равновесия вследствие диффузии адсорбата в зернах адсорбента и в промежутках между зернами. Предложенное им уравнение применимо к элюционной, фронтальной и вытеснительной хроматографии и к ионному обмену.

А. А. Жуховицкий и Н. М. Туркельтауб рассмотрели условия, определяющие применимость хроматермографии и теплодинамического метода для целей полного разделения компонентов смеси; ими сконструированы новые хроматографические приборы и установки для анализа газов, хроматографы и хроматермографы, основанные на распределительной и проявительной хроматографии и непрерывном пропускании анализируемых смесей, и теоретически обоснована работа этих приборов. Анализ газовых смесей такими методами очень актуален; к сожалению, внедрение этих методов в промышленность недопустимо отстало. Не выпускаются также необходимые для этого стандартные сорбенты.

О. М. Тодес обратил внимание на выделение тепла, влияющего на динамику адсорбции и десорбции при хроматографии газов. М. М. Сенявин рассмотрел возможности предсказания оптимальных условий разделения смесей при ионном обмене и изучал условия разделения смесей некоторых редких элементов в аналитических и препаративных целях. Ф. М. Шемякин указал, что для хроматографии в целом характерно распределение разделяемых веществ между двумя несмешивающимися фазами, и предложил общую формулировку для процесса хроматографического разделения. Назрела необходимость единой терминологии хроматографических понятий и процессов и единых обозначений, для чего необходимо разработать конкретные формулировки понятий и процессов. Не существует несорбирующих носителей, и различные механизмы хроматографического процесса протекают часто параллельно. Г. М. Самсонов изучил и сформулировал законы статики и динамики сорбции сложных ионов. В. В. Рачинский предложил теорию динамики ионного обмена разно

валентных ионов, подтверждаемую опытами автора и Н. Н. Туницкого. К. М. Салдадзе изучал влияние структуры катионитов на процессы обмена катионов на смолах КУ различных марок, полученных как путем конденсации, так и полимеризации; он изучал обмен ионов на анионитах различной основности, АН-9, АН-2Ф, ЭДЭ-10П, АВ-16. Н. Н. Туницкий и Е. П. Чернева предложили теорию разделения редкоземельных элементов методом хроматографии; они изучали кинетику ионного обмена на катионитах в виде зерен и мембран и влияние на равновесную селективность концентрации сульфогрупп в монофункциональных сильно кислотных катионитах. Н. М. Туркельтауб рассмотрел важнейшие физико-химические параметры распределительной хроматографии. А. Т. Халезова и К. А. Гольберт изучали кинетику адсорбции паров активированными углями. С. Ю. Елович изучал возможности применения хроматографии для разделения комплексных соединений на смоле КУ-2.

А. Б. Пашков рассмотрел синтез современных ионитов на основе сополимеров стирола и дивинилбензола и методы гранулярной сополимеризации; им разработаны методы сульфирования, нитрования, хлорметилирования сополимеров и введения аминогрупп и фосфорнокислотных групп. Н. Г. Полянский изучал термическую стойкость КУ-1 и КУ-2. В. С. Титов изложил различные способы изготовления ионитовых мембран и изучал их свойства. Ионитовые мембраны имеют высокую электрохимическую активность; они обладают селективной проницаемостью для катионов и анионов. Получены мембраны с сильно кислотными, слабо кислотными, слабо основными и сильно основными группами. Для изготовления мембран цементируют мелко раздробленный ионит высокополимерными веществами. Мембраны применимы для обессоливания вод. Электродные свойства мембран изучала Е. А. Матерова для использования их в качестве водородных и натриевых электродов.

Член-корр. АН СССР И. П. Алимарин и Т. А. Белявская провели отделение титана и циркония от сопутствующих элементов методом ионного обмена. А. П. Крешков и Е. Н. Саюшкина изучали условия разделения катионов трех аналитических групп тем же методом. Т. Б. Гапон и А. М. Гурвич предложили адсорбционно-комплексообразовательный метод разделения металлов. С. М. Чернобров предложил отделять ниобий от тантала и титана на анионите ЭДЭ-10П. К. М. Ольшанова разработала метод хроматографического качественного анализа катионов и анионов на колонках окиси алюминия и предложила на этой основе новую классификацию катионов и анионов. К. М. Ольшанова с сотрудниками разработали методы осадочной и окислительно-восстановительной хроматографии на окиси алюминия, стеклянном порошке и кварцевом песке.

Ф. Г. Прохоров доложил об исследовании и промышленном испытании установок для полного химического обессоливания воды и рассмотрел факторы, влияющие на глубину обессоливания и ряд схем обессоливания для получения на тепловых электростанциях пара сверхвысоких и сверхкритических параметров. П. А. Авраменко поделился опытом эксплуатации обессоливающей установки в условиях электростанции. О. С. Ленчевский изучал электрохимические методы обессоливания воды.

В ряде докладов было продемонстрировано плодотворное применение хроматографии в биохимии, медицине и фармации. А. Г. Верещагин изучал разделение высших жирных кислот растительных тканей методом обращенно-фазовой распределительной хроматографии. А. Е. Гурвич изучал методом хроматографии на бумаге белковые антигены и антитела. А. С. Спирин предложил метод количественной хроматографии на бумаге для анализа нуклеотидов и азотистых оснований нуклеиновых кислот бактерий. Ю. А. Панков провел разделение, идентификацию и количественное определение кортикостероидов. Ф. М. Шемякин и Э. С. Мицеловский предложили новый метод электрохроматографии лекарственных веществ на бумаге. Ф. М. Шемякин, В. Н. Богданова и О. С. Лобахина обследовали возможности хроматографического анализа жидкостей организма и открытия в них различных сульфаниламидных препаратов. Е. В. Штанников изучил возможности использования ионообменных смол в медицине. Было еще сделано много других докладов, на которых мы не имеем возможности останавливаться за недостатком места.

На пленарном заседании совещания был заслушан доклад польского ученого В. Кемуля о новом хромато-полярографическом методе анализа, применимом как к неорганическим, так и органическим веществам. Метод является весьма перспективным и позволяет использвать как колонки сорбентов, так и полоски бумаги.

Обсуждение докладов показало наличие ряда спорных, еще не решенных вопросов по теории хроматографии, в области изготовления сорбентов и их применения. В области теории хроматографии много противоречивых взглядов и мнений, которые оживленно обсуждались в развернувшейся дискуссии, но не смогли получить окончательного разрешения. Обсуждение этих вопросов будет продолжено на страницах научных журналов. Совещание рекомендовало развивать дальше исследования в области теории хроматографии, в особенности в направлении предсказания оптимальных условий разделения сложных смесей, применять для решения дифференциальных уравнений методы машинной математики. Необходимо развивать применение распределительной хроматографии, развивать теорию и практику применения органических реагентов и

растворителей в хроматографии. Необходимо отработать технологию производст хроматографических окиси алюминия и силикагеля, составить перспективный пла организации промышленного производства ионитов и ионитовых мембран и выпуска особо чистые сорбенты для медицинских целей и пищевой промышленности. Совещ ние рекомендовало проводить исследования по изучению биологической активност ионитов и их безвредности для организмов.

Всесоюзное совещание прошло весьма успешно и показало большой рост исследо ваний в области хроматографии в Советском Союзе за последние четыре года, счита после совещания, созванного в 1953 г.

Однако мало было представлено докладов по распределительной хроматографи хотя за границей этот раздел развивается наиболее усиленно. Не было докладов по лю минесцентной хроматографии. Недостаточно еще развивается осадочная хроматогра фия, предложенная Е. Н. Гапоном.

Ф. М. Шемяки

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ХРОНИКА

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

PHYSICAL CHEMISTRY

ORGANIC AND BIOLOGICAL CHEMISTRY

SHORT COMMUNICATIONS

LETTERS TO THE EDITOR

CHRONICLE

Цена 10 р. 50 к.